

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

MARC BUREAU

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CORROSION
DES MÉTAUX PROTÉGÉS PAR PEINTURES

Soutenue le : 9 JAN. 1970

devant la Commission d'Examen

MM. CHAMPETIER Président

TALBOT

BUVET

} Examineurs

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

MARC BUREAU

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CORROSION
DES MÉTAUX PROTÉGÉS PAR PEINTURES

Soutenue le :

devant la Commission d'Examen

MM. CHAMPETIER

Président

TALBOT

BUVET

} Examineurs



Je tiens à exprimer ici ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur CHAMPETIER, Membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole de Physique et Chimie Industrielles, qui a bien voulu m'encourager à entreprendre ce travail et présider mon jury de thèse.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur TALBOT, Directeur Adjoint de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, qui a accepté de s'intéresser à mon travail et de faire partie de mon jury de thèse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550209_0019

Je suis très reconnaissant à Monsieur le
Professeur BUVET de la bienveillante attention qu'il a toujours accordée
à la réalisation de ce travail. J'ai beaucoup apprécié l'esprit très cor-
dial, avec lequel il a inspiré et guidé mes recherches.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire du
Groupe Corrosion de la Direction des Etudes et Recherches d'Electri-
cité de France.

J'adresse mes sentiments très reconnaissants à tous
mes collègues et en particulier à Monsieur CABRILLAC - Chef du Groupe
Corrosion - pour m'avoir encouragé à l'entreprendre et m'avoir donné
les moyens d'aboutir.

Sommaire

	Pages
I - <u>INTRODUCTION</u>	1
1 - ETAT ACTUEL DES METHODES D'ESSAIS DE CORROSION DES PEINTURES.....	1
2 - OBJECTIFS DE L'ETUDE.	2
3 - PLAN	2
 II - <u>PREMIERE PARTIE</u>	
<u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	4
1 - INTRODUCTION	4
2 - ETUDE DES FILMS DE PEINTURE ISOLÉS	5
21 - Définition des membranes	5
22 - Notions théoriques générales	5
221 - Absorption	5
222 - Transport de matière	6
223 - Diffusion moléculaire	6
224 - Diffusion des électrolytes	8
23 - Méthodes expérimentales et résultats	10

	Pages
231 - Absorption	10
232 - Transport de matière	11
2321 - Méthodes directes	12
2322 - Méthodes indirectes	12
3 - ETUDE DES FILMS DE PEINTURE APPLIQUES SUR SUPPORTS METALLIQUES	14
4 - CONCLUSIONS	15
 III - <u>DEUXIEME PARTIE</u> -	
<u>ETUDE DES PROPRIETES DES FILMS DE PEINTURE ISOLES</u>	
<u>METHODES EXPERIMENTALES ET RESULTATS</u>	17
1 - INTRODUCTION	17
2 - MODE D'OBTENTION DES FILMS DE PEINTURE	17
3 - MESURE DU TAUX D'ABSORPTION D'EAU DES FILMS DE PEINTURE EN EQUILIBRE AVEC LE MILIEU EXTERIEUR. ...	18
31 - Influence du temps	18
32 - Influence de la nature du milieu d'immersion .	19
33 - Influence de la nature de la peinture	19
4 - PROPRIETES DE TRANSPORT DE MATIERE DES FILMS DE PEINTURE.	20
41 - Transport moléculaire - Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau	20
42 - Transport avec conduction électrique - Principes.	21
421 - Mesure de résistance avec injection électronique.	22

4211 - Mode opératoire	22
4212 - Résultats	23
422 - Mesure de résistance avec injection	
ionique.....	24
4221 - Mode opératoire	25
4222 - Résultats	26
5 - REMARQUES GENERALES	27

IV - TROISIEME PARTIE

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES METAUX PROTEGES PAR PEINTURES - METHODES EXPERIMENTALES ET RESULTATS -.. 28

1 - INTRODUCTION	28
2 - DETERMINATION DU POTENTIEL D'EQUILIBRE ET DE LA RESISTANCE DE POLARISATION DES METAUX PEINTS - MODE OPERATOIRE -	29
3 - RESULTATS	31
31 - Caractéristiques générales des courbes intensité-potentiel	31
32 - Influence de la nature de la peinture	32
33 - Influence du milieu d'immersion	33
4 - COMPARAISON DES RESULTATS DES ESSAIS ELECTROCHIMIQUES ET DES ESSAIS DE CORROSION NATURELLE	35

V - QUATRIEME PARTIE

INTERPRETATION ET ESSAIS COMPLEMENTAIRES

 38

1 - INTRODUCTION	38
2 - TRANSPORT MOLECULAIRE	39
3 - TRANSPORT IONIQUE	40

4 - TRANSPORT ELECTRONIQUE	43
INJECTION ELECTRONIQUE	43
5 - TRANSFERT DE CHARGE	45
51 - Influence de la nature de l'interface	
métal-peinture	46
52 - Interprétation à l'aide des équations de	
la cinétique électrochimique	46
53 - Etude de l'état de surface de l'acier	52
531 - Observation directe de l'oxydation	
superficielle	52
532 - Effets comparés de la polarisation	
anodique et de la polarisation	
cathodique	52
6 - CONCLUSIONS	53
 VI - <u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	55
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	57
 <u>LISTE DES ILLUSTRATIONS</u>	61

-:-:-:-

I-Introduction

1 - ETAT ACTUEL DES METHODES D'ESSAIS DE CORROSION DES PEINTURES

L'étude des propriétés anti-corrosion des peintures destinées aux usages industriels est à l'heure actuelle surtout basée sur l'observation visuelle des dégradations dues à la corrosion. Les dégradations sont obtenues par exposition des peintures appliquées sur un support métallique dans des milieux naturels ou artificiels.

Toutes ces méthodes tendent à être aussi représentatives que possible des conditions de service. Malheureusement, elles butent sur une même difficulté fondamentale : l'interprétation des résultats tirés de l'observation visuelle est en partie subjective. De plus, leur exploitation est très longue ce qui ne saurait satisfaire l'ingénieur chargé du choix d'une protection.

Le développement des méthodes quantitatives pour l'évaluation des peintures implique l'existence de paramètres remplissant les deux conditions suivantes : être représentatifs des mécanismes de corrosion et être accessibles à la mesure, dans un temps aussi bref que possible.

Un grand nombre de mesures ont également été effectuées sur les propriétés physico-chimiques des films des peintures visant à définir la nature et les quantités des espèces chimiques fixées par absorption au sein des films.

de peinture ou transportées à travers ces films. Ces mesures sont en général simples et assez reproductibles.

Par contre, leur représentativité apparaît discutable: la connaissance des propriétés des films de peinture est insuffisante pour effectuer des prévisions valables de leur efficacité contre la corrosion quand ils sont appliqués sur un support métallique. Des travaux récents montrent que d'autres propriétés doivent également être considérées, notamment celles qui rendent compte des interactions entre la peinture et le support métallique.

2 - OBJECTIFS DE L'ETUDE

Le principal objectif de notre étude est la recherche de paramètres mesurables et représentatifs. La reconnaissance de la nature **électrochimique** des phénomènes de corrosion des métaux exposés en atmosphère ou en immersion a suscité le développement de méthodes d'étude de la cinétique des réactions de corrosion. Nous montrerons comment ces méthodes peuvent être étendues au cas des métaux revêtus de peinture et fournir des moyens de sélection rapide des revêtements de protection.

Un deuxième objectif de notre étude est de contribuer à la connaissance des mécanismes de corrosion de l'acier peint. Le choix des constituants des peintures est à présent encore largement empirique. Il nous apparaît que le développement de produits nouveaux et plus efficaces repose avant tout sur une meilleure connaissance, primo des phénomènes de transport de matière à travers les films de peinture, secundo des réactions d'oxydo-réduction se produisant à l'interface entre le métal et la peinture.

3 - PLAN

La première partie du texte présentera une analyse bibliographique

qui sera un exposé critique des travaux récents relatifs à l'étude des propriétés physicochimiques des peintures.

La deuxième partie traitera de l'étude des propriétés des films de peinture isolés. Elle décrira **les** méthodes expérimentales et les résultats relatifs aux propriétés d'absorption et de transport de matière au sein des films de peinture.

La troisième partie, également expérimentale, décrira une méthode électrochimique de tracé des courbes intensité-potentiel adaptée à l'étude de l'acier protégé par peinture. Les résultats obtenus sur une série de produits commerciaux immergés dans des milieux différents, seront comparés à leurs performances réelles au cours d'essais de corrosion naturelle.

La quatrième partie, consacrée à l'interprétation de l'ensemble des résultats expérimentaux, analysera le rôle des divers phénomènes étudiés : **transport moléculaire, transport ionique, réactions électrochimiques à l'interface** entre le métal et la peinture. Elle insistera particulièrement sur l'importance des réactions de transfert de charge à l'interface entre le métal et la peinture dans le contrôle de la vitesse de corrosion.

P R E M I E R E P A R T I E

E T U D E B I B L I O G R A P H I Q U E

II-Première Partie

Etude Bibliographique

1 - INTRODUCTION

Bien que la protection des métaux par peintures soit une technique très répandue, il n'apparaît pas que les mécanismes physico-chimiques qui régissent cette protection soient bien définis.

Il est généralement admis que le processus de corrosion d'un métal, qu'il soit nu ou recouvert par une peinture, est de nature électrochimique. Cependant, le rôle du film de peinture dans le contrôle de la cinétique des réactions de corrosion est toujours discuté.

La plus grande part des travaux concernant l'étude de ces mécanismes sont fondés sur l'hypothèse qu'un film de peinture se comporte exclusivement comme une barrière, qui restreint la mobilité des substances chimiques consommées ou produites par les réactions de corrosion. Ce point de vue implique que la connaissance des propriétés physico-chimiques d'un film de peinture isolé est suffisante pour prévoir le comportement à la corrosion du support métallique peint. Il sera analysé dans un premier chapitre consacré à " L'étude des films de peinture isolés ".

Des articles plus récents visent à mettre en évidence les

possibilités d'interactions entre le film de peinture et le support métallique. Ceux-ci sont traités dans un deuxième chapitre intitulé : " Etude des films de peinture appliqués sur supports métalliques".

2 - ETUDE DES FILMS DE PEINTURE ISOLÉS

Les films de peinture séparés de leur support peuvent être considérés comme des membranes. En effet, ils répondent à la même définition, les mêmes notions théoriques et les mêmes méthodes expérimentales leur sont applicables.

21 - Définition des membranes (27)

Les membranes sont des matériaux qui, placés en faible épaisseur entre deux milieux agissent comme une barrière entre ces deux milieux tout en permettant un certain degré de communication. En ce sens les films de peinture sont assimilables à des membranes puisqu'ils restreignent les échanges entre le milieu extérieur et le métal qu'ils sont destinés à protéger.

22 - Notions théoriques générales (27)

221 - Absorption

Une membrane mise en contact sur ses deux faces avec une même solution est soumise à des phénomènes d'absorption. Le solvant et éventuellement les solutés migrent sous l'effet d'un gradient de concentration de la solution vers la membrane, jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre caractérisé par l'égalisation des activités des divers constituants (ou de leurs potentiels chimiques) dans la solution et dans la membrane.

222 - Transport de matière

Si les deux faces d'une membrane sont mises en contact avec deux milieux stables et différents par leur concentration, leur potentiel électrique, leur température ou leur pression, un régime continu de transport de matière s'établit : des molécules ou des ions sont mises en mouvement et transportées à travers les membranes sous l'action des forces résultant du gradient de concentration, de potentiel, de température ou de pression. A ces forces, s'opposent les forces de **viscosité** dues aux interactions entre les espèces chimiques transportées et les molécules de la membrane.

Nous laisserons de côté ici les effets de la température et de la pression qui ne concernent pas l'étude des peintures.

223 - Diffusion moléculaire

Les molécules de solvant et de soluté se dispersent et se mélangent grâce à leur mouvement d'agitation thermique. Le processus spontané tend à l'établissement d'un équilibre thermodynamique caractérisé par une diminution d'énergie libre.

La vitesse moyenne de diffusion d'une molécule s'exprime généralement par :

$$v = u f$$

avec u : mobilité
 f : force agissante

S'il existe un déséquilibre de concentration, la force f est égale au gradient de potentiel chimique et de signe opposé.

$$f = - \frac{d\mu}{dx} \quad \text{dans le cas de diffusion linéaire}$$

avec : $\mu = \mu^{\circ} + RT \log a$

μ° : potentiel chimique de référence

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

a : activité

$$\text{d'où } f = - \frac{RT}{a} \frac{da}{dx}$$

Dans le cas des solutions diluées, on peut confondre activité a et concentration c , comme dans le cas des solutions idéales.

On obtient alors le flux de diffusion :

$$J = cv = - RTu \frac{dc}{dx}$$

Le terme RTu est appelé diffusivité et est représenté par le symbole D .

On en déduit la loi de Fick :

$$\frac{dc}{dt} = - D \frac{d^2c}{dx^2}$$

et la formule de perméabilité :

$$Q = \frac{KS \Delta c t}{d}$$

donnant la quantité Q d'une espèce chimique déterminée traversant une membrane en fonction de :

K : perméabilité de la membrane à l'espèce chimique considérée
(supposée indépendante de la concentration).

S : Surface de la membrane

Δc : différence de concentration (ou de pression) entre les deux
parois

t : temps

d : épaisseur de la membrane

224 - Diffusion des électrolytes

Lors de la diffusion des électrolytes, les anions et les cations se déplacent à des vitesses respectives telles que la condition d'électroneutralité soit respectée. La vitesse d'un ion i s'exprime comme ci-dessus par :

$$v_i = -u_i \frac{d\mu_i}{dx}$$

Les ions pouvant être soumis à la fois à un gradient de concentration et à un gradient de potentiel, le potentiel comporte dans le cas général deux termes :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F E$$

Le premier, μ , est le potentiel chimique de l'ion i :

$$\mu = \mu_i^0 + R T \log a_i$$

avec μ_i^0 : potentiel chimique de référence

a_i : activité de l'ion i

Le second terme, $Z_i F E$ exprime l'action du potentiel électrique E sur l'ion i de charge Z_i

Dans le cas des solutions diluées, on obtient le flux de l'ion i sous la forme :

$$J_i = - \left[D_i \frac{dc_i}{dx} + z_i c_i u_i \frac{dE}{dx} \right]$$

avec $D_i = R T u_i$: diffusivité.

Dans le cas où la membrane est en équilibre sur ses deux faces avec des solutions identiques, le gradient de concentration est nul et l'expression ci-dessus se simplifie :

$$J_i = - z_i c_i u_i \frac{dE}{dx}$$

Cette expression identique à la loi d'Ohm est applicable aux films de peinture soumis à un gradient de potentiel, à la condition que les flux dus à la migration restent suffisamment faibles pour que l'équilibre des concentrations ne soit pas trop perturbé au sein de la membrane.

Dans le cas contraire, il y aurait lieu de tenir compte du potentiel dû aux différences de mobilité des ions présents dans la membrane, s'opposant au potentiel appliqué.

Ce potentiel est appelé potentiel de membrane. Pour un électrolyte 1 - 1, il s'écrit :

$$\Delta E = \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \frac{R T}{F} \log \frac{c_1}{c_2}$$

avec u_+ et u_- : mobilités du cation et de l'anion.

C_1 et C_2 : concentration sur les faces de la membrane.

On vérifie en effet que les polarisations de concentration mesurées sur des films de peinture immédiatement après imposition d'une différence de potentiel de quelques volts sont négligeables.

23 - Méthodes expérimentales et résultats

231 - Absorption

L'absorption d'eau a été étudiée surtout par pesée, mais également par détermination de la capacité électrique.

La capacité, mesurée par méthode de pont en courant alternatif croît avec le taux d'absorption d'eau. Il existe donc pour un système de peinture donné une correspondance graphique entre ces deux variables. (1°, 2)

Cependant, l'interprétation des mesures de capacité est en général difficile : le calcul de la capacité d'un film de peinture fait intervenir un schéma électrique équivalent, composé de résistances et de capacités dont le choix est relativement arbitraire. De plus, la capacité mesurée varie avec la fréquence, lorsque la conduction est assurée à la fois par des porteurs électroniques et des porteurs ioniques. (3 , 4) . Ainsi la notion de capacité électrique n'a qu'une valeur analogique, et n'a pour l'instant qu'une signification physique réduite dans le cas des films de peinture.

Les mesures directes du taux d'absorption d'eau par

pesée montrent que celui-ci dépend (1, 2, 5) :

- du temps : un équilibre est atteint d'autant plus lentement que les solutions sont plus diluées.
- de l'activité de la solution : quand un film de peinture est immergé dans une solution aqueuse, l'eau diffuse dans la peinture jusqu'à l'égalisation des activités chimiques (ou des potentiels chimiques) de l'eau dans la peinture et dans la solution.

Le taux d'absorption d'eau est maximal dans l'eau pure qui possède une activité égale à l'unité par définition. Il décroît quand l'activité du solvant décroît, c'est-à-dire quand la concentration du soluté augmente.

Le taux d'absorption ne dépendrait pas en première approximation de la nature du soluté, mais uniquement de l'activité du solvant ainsi que l'ont montré des essais effectués avec des solutions de NaCl et de sucre d'activités comparables.

Cependant, il n'existe pas de loi simple reliant le taux d'absorption d'eau d'un film de peinture et l'activité de la solution externe. En effet, l'absorption d'eau par un polymère est souvent accompagné d'un phénomène de gonflement dont il est malaisé de rendre compte.

232 - Transport de matière

Les méthodes mises en oeuvre pour déterminer les flux de matière transportée à travers les films de peinture sont :

- soit directes : pesée ou mesure des concentrations
- soit indirectes : utilisation des traceurs - mesure des caractéristiques électriques : résistance ionique transversale, potentiel de membrane.

2321 - Méthodes directes :

Les résultats obtenus par les méthodes directes indiquent que le transport par diffusion des substances ioniques ou moléculaires obéirait à la loi de Fick (6, 7).

La perméabilité est identique en phase liquide ou en phase vapeur.

Des essais effectués avec des solutions acides ou des solutions de chlorure de sodium à concentration variable montrent que les diverses espèces moléculaires, eau, molécule HCl ou H_2SO_4 ont dans un système de peinture déterminé des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur. Par contre la diffusion des espèces ioniques $H^+ Cl^-$, $H^+ HSO_4^-$, $Na^+ Cl^-$ est beaucoup plus lente (7, 8).

Outre les champs de concentration, les champs électriques peuvent provoquer le transport de l'eau : ce phénomène appelé électroendosmose se produit spontanément sous l'action de débits de piles de corrosion et constitue l'explication du phénomène de cloquage des peintures au niveau du métal support (9).

2322 - Méthodes indirectes

Parmi les méthodes indirectes, la plus communément appliquée est la détermination de la résistance ionique transversale. En effet certains auteurs supposent que la vitesse de la réaction de corrosion du support métallique se trouve limitée par la résistance électrolytique du revêtement. (10, 11, 12, 13). Cette hypothèse implique que les ions qui assurent la conduction ionique des films de peinture participent également aux réactions de corrosion.

Les essais mettent en évidence les faits suivants :

- la conductivité d'un film de peinture augmente avec son taux d'absorption d'eau (IO, II). Elle est par conséquent plus élevée en présence d'eau pure ou de solutions très diluées, d'après ce qui a été exposé ci-dessus en 231.
- des échanges d'ions peuvent se produire entre le film de peinture et le milieu ambiant. L'état d'échange de la résine varie selon les caractéristiques de la solution de contact : valeur du pH, nature et concentration de l'électrolyte, valence des ions échangés, et peut modifier profondément les propriétés physiques du film de peinture : le gonflement, le taux d'absorption d'eau et bien entendu, la résistance ionique transversale.

Cependant, les équilibres d'échange ionique sont atteints extrêmement lentement. Seule une élévation de température (+ 65°C) réussit à rendre apparents les effets des processus d'échange ionique (IO, II, I2, I3). De plus, la concentration en ion fixe reste faible, de l'ordre de 0,1 à 0,16 mole/l, dans les polymères utilisés comme liants de peintures, ainsi qu'il a été démontré en mesurant les quantités de l'ion Ca^{2+} radioactif transportées à travers des membranes, sous l'action d'un gradient de concentration. (I4, I5). Dès que la concentration de la solution externe dépasse une certaine valeur critique, la concentration d'électrolyte dans le film de peinture deviendrait plus élevée que la concentration en ion fixe. Le transport du courant est alors assuré à la fois par le contre-ion et le co-ion : la perméabilité diminue et la perméabilité ionique augmente. Pour toutes ces raisons, il ne semble pas prouvé que les phénomènes d'échange d'ions aient une influence décisive sur les propriétés de protection des peintures.

Le degré de permsélectivité d'un film de peinture à l'égard d'un électrolyte donné peut être apprécié grâce à la mesure du potentiel de membrane, obtenu entre deux solutions de cet électrolyte ayant des concentrations différentes. (12, 14, 15, 16, 17, 28).

Les résultats des mesures de potentiel de membrane ont été combinés avec les résultats des mesures de résistance transversale pour calculer ~~a~~ priori les flux de diffusion d'un électrolyte. La théorie utilisée admet implicitement qu'un seul et même électrolyte est responsable de la conductivité des membranes et de leur polarisation. (16, 17).

En réalité, le fait que les films de peinture aient une conductivité ionique plus élevée dans l'eau pure, indique que d'autres espèces - vraisemblablement les ions de l'eau - sont également capables d'assurer le transport du courant. En résumé, les possibilités d'interprétation des mesures électrochimiques effectuées sur les films de peinture sont limitées, faute de connaître assez bien la nature et la concentration des porteurs de charge.

3 - ETUDE DES FILMS DE PEINTURE APPLIQUES SUR SUPPORTS METALLIQUES

Certains auteurs, moins nombreux, au lieu de considérer exclusivement les propriétés des films de peinture isolés, se sont attachés à déterminer également l'influence des liaisons d'adhérence entre peinture et métal.

Diverses méthodes électrochimiques ont été appliquées à l'étude d'éprouvettes métalliques revêtues de peinture, principalement afin de déterminer leur résistance électrique.

Les mesures de résistance sont effectuées soit sous tension

alternative (1, 2, 3, 4) soit sous tension continue, (19) , soit encore à l'aide de méthodes par impulsion de tension (20, 21, 22, 23).

Les méthodes alternatives mesurent une impédance complexe dont il est parfois difficile de séparer le terme capacitif afin de calculer le terme résistif. Les méthodes impulsionnelles permettraient de déterminer simultanément la résistance ohmique et la résistance de polarisation électrochimique.

Les mesures de résistance électrique fournissent un excellent moyen de prévision du comportement des peintures in situ : en effet, les résultats sont en bon accord avec les observations qualitatives recueillies lors d'essais en immersion dans l'eau de mer (19).

La mesure du potentiel à courant nul (1, 2, 18, 19) ou à courant imposé (24) a également été utilisée.

Enfin, le développement de la corrosion sur des métaux peints a été suivi par pesée dans le cas du fer (6) et dans le cas du magnésium (25, 26)

4 - CONCLUSIONS

L'étude physicochimique du comportement des métaux peints étant relativement récente est moins avancée que l'étude des propriétés des films de peinture. Cependant, il est remarquable de constater que les diverses techniques utilisées, électrochimiques ou gravimétriques conduisent à formuler les mêmes conclusions :

- des interactions existent entre la peinture et le métal support, et jouent un rôle important dans le contrôle de la cinétique des réactions de corrosion
- ces techniques constituent un moyen efficace de prévision de l'efficacité des peintures contre la corrosion.

A l'inverse, la représentativité des méthodes d'essai portant les films de peinture isolés n'apparaît pas prouvée.

Nous avons pris comme hypothèse de départ de notre étude que les processus de transport moléculaire et de transport ionique sont relativement rapides par rapport au processus de corrosion et que ce dernier est contrôlé par un processus plus lent de transfert de charge localisé, à la limite de séparation entre le métal et la peinture.

La partie expérimentale de notre étude comportera deux chapitres :

- Le premier chapitre concerne l'étude des films de peinture. Il reprend certaines des méthodes citées dans l'analyse bibliographique et visant à déterminer les propriétés d'absorption, de perméabilité et de conductivité ionique et électronique. Les données numériques tirées de ces méthodes serviront à caractériser les systèmes de peinture étudiés et à préciser l'influence de leurs propriétés sur le processus de corrosion.
- Le deuxième chapitre décrit une méthode électrochimique basée sur le tracé des courbes intensité-potentiel. Les résultats obtenus sont comparés avec les résultats d'essais de corrosion effectués dans des ambiances naturelles.

-:-:-:-:-

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES
DES FILMS DE PEINTURE ISOLEES
METHODES EXPERIMENTALES
ET RESULTATS

III-Deuxième Partie

Etude des propriétés des films de peinture isolés

Méthodes expérimentales et résultats

1 - INTRODUCTION

Le premier chapitre expérimental vise l'analyse des propriétés des films de peinture isolés de leur support et considérés comme des membranes.

Après avoir décrit le mode d'obtention des films, nous examinerons successivement deux types de propriétés de ces membranes :

- les propriétés statiques : taux d'absorption d'eau de films en équilibre avec le milieu extérieur,
- les propriétés dynamiques: c'est-à-dire les propriétés de transport de matière sous l'action de gradient de potentiel électrique ou chimique, les espèces susceptibles de migrer à travers les membranes étant soit des molécules, soit des ions, soit des charges électroniques.

2 - MODE D'OBTENTION DES FILMS DE PEINTURE

La peinture est appliquée sur une plaque de verre préalablement enduite d'une solution de méthyl-cellulose à 2%. Après séchage de la peinture,

la plaque de verre est immergée dans l'eau, ce qui provoque la dissolution de la pellicule intermédiaire de méthyl-cellulose. Le film de peinture est alors isolé par pelage progressif, rincé, essoré, puis séché à l'étuve à 40° C. pendant 48 heures.

Ce procédé est applicable à la plupart des produits filmogènes qu'ils soient à une ou plusieurs couches, pourvu que leur cohésion mécanique soit suffisante.

3 - MESURE DU TAUX D'ABSORPTION D'EAU DES FILMS DE PEINTURE EN EQUILIBRE AVEC LE MILIEU EXTERIEUR

Le processus d'absorption d'eau par un film de peinture mis en contact avec une solution aqueuse peut être suivi par pesée à intervalles réguliers de la quantité d'eau absorbée. Il s'accompagne en général d'un phénomène de gonflement plus ou moins accentué suivant la nature des produits. Le phénomène étant peu facile à interpréter, il nous semble recommandable d'exprimer les taux d'absorption d'eau par le rapport volumique suivant :

$$\frac{\text{Volume d'eau absorbée}}{\text{Volume initial du film sec}} \times 100$$

Le volume initial du film sec est donné par le produit de sa surface (100 cm² environ) par son épaisseur moyenne mesurée au palmer (de 100 à 1000 μ m suivant les produits).

31 - Influence du temps

L'évolution du taux d'absorption d'eau à 20° C en fonction du temps est illustrée de façon générale par la courbe 1. Le processus

d'absorption d'eau est plus rapide au début de la période d'immersion en raison de l'écart plus élevé entre l'activité de la solution et l'activité de la membrane. Il se ralentit progressivement ensuite et il faut attendre quinze jours au minimum pour obtenir un taux d'absorption d'eau proche de la valeur d'équilibre.

32 - Influence de la nature du milieu d'immersion

Le rôle de l'activité du milieu extérieur est mis en évidence par les résultats obtenus sur divers systèmes immergés à 20° C. pendant 15 jours dans les milieux suivants (voir tableau 2) :

- eau déminéralisée
- solution de NaCl 0,5 M
- solution de NaCl 2 M

Ces milieux ont été choisis pour leur similitude avec les milieux rencontrés dans les usines de production d'énergie électrique : eau douce de rivière, eau de mer et saumure.

Ces résultats montrent que le taux d'absorption d'eau d'une peinture augmente quand le milieu extérieur devient moins concentré en sel, c'est-à-dire quand l'activité du solvant augmente.

Il n'existe pas de relation simple entre le taux d'absorption d'eau des membranes de peinture et l'activité de l'eau dans la solution extérieure en raison du phénomène de gonflement des membranes.

33 - Influence de la nature de la peinture

Les résultats obtenus sur un grand nombre de produits

commerciaux figurent dans le tableau 13. Ils montrent que le taux d'absorption varie dans d'assez larges proportions de 1 à 20 % environ. Nous montrerons plus loin l'importance de cette propriété pour l'évaluation d'une peinture : le taux d'absorption d'eau a en effet une forte influence sur les propriétés électrochimiques des métaux peints.

4 - PROPRIETES DE TRANSPORT DE MATIERE DES FILMS DE PEINTURE

Les propriétés de transport des films de peinture concernent d'une part les espèces neutres, telles que les molécules du solvant non ionisés, mises en mouvement sous l'effet d'un gradient de concentration, d'autre part, des espèces chargées, électrons, ions résultant de l'ionisation au sein des membranes des solutés absorbés, ou du solvant lui-même, et mis en mouvement par l'action d'un gradient de potentiel électrique. Nous considérerons successivement le cas du transport moléculaire, et le cas du transport avec conduction électrique.

41 - Transport moléculaire - Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau

La quantité d'eau traversant un film de peinture sous l'effet d'une différence de tension de vapeur d'eau constante est mesurée par pesée au moyen du dispositif suivant inspiré de la norme AFNOR T 30.018 (voir figure 3).

La capsule remplie d'eau et scellée par un film de peinture est introduite dans un dessiccateur contenant du perchlorate de magnésium. La quantité d'eau transportée par diffusion à travers les membranes est mesurée périodiquement par pesée de la capsule.

Un régime stationnaire de diffusion est atteint en 24 heures environ.

La formule classique de perméabilité est alors applicable :

$$\frac{Q}{t} = K \frac{S}{d} \Delta p$$

avec $\frac{Q}{t}$: quantité d'eau transportée par unité de temps

S : surface du film

d : épaisseur du film

Δp : différence de pression de vapeur d'eau entre les deux faces du film

K : perméabilité

De cette formule on tire la perméabilité K.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 4.

Ce tableau fait apparaître des valeurs de perméabilité assez peu différenciées à l'exception du système 5, qui comme nous le confirmerons par la suite possède une forte porosité.

42 - Transport avec conduction électrique

Principes : Les porteurs de charge qui assurent le transport du courant au sein des membranes de peinture sont de nature ionique ou de nature électronique (les deux types de porteurs peuvent également coexister). L'étude des chutes ohmiques au sein des membranes s'effectue à l'aide des circuits classiques de mesure de potentiel et de courant électrique. Cependant, dans le cas où les matériaux à étudier possèdent une conductivité ionique même partielle, il y a lieu d'analyser dans quelles conditions s'effectue la transformation des porteurs de charge électroniques en

porteurs ioniques. En effet, les réactions d'oxydo-réduction à l'interface des électrodes placées entre la partie exclusivement électronique du circuit et la partie ionique, introduisent une chute de potentiel. L'importance des chutes de potentiel dues au transfert de charge par rapport aux chutes ohmiques est variable suivant le dispositif expérimental choisi.

Afin d'évaluer les rôles respectifs de ces deux phénomènes, nous avons été conduits à utiliser divers modes d'injection du courant dans les membranes. Nous décrirons successivement les modes opératoires et les résultats obtenus dans les deux cas possibles :

- injection électronique
- injection ionique.

421 - Mesure de résistance avec injection électronique

4211 - Mode opératoire

Les films de peinture sont placés en contact avec un matériau doué exclusivement de conductivité électronique. Deux dispositifs expérimentaux sont schématisés sur les figures 5 et 5 bis. Le premier comporte deux cellules en verre dont les faces rodées sont mises en contact avec les films de peinture. Ces deux cellules sont ensuite remplies de mercure. La liaison électrique avec le circuit de mercure est assurée par deux fils de platine baignant dans le mercure.

Dans le second dispositif, les films de peinture sont appliqués sur acier sablé; ils sont placés en sandwich entre la plaque d'acier et un bain de mercure délimité par un tore en plastique collé à la peinture. La liaison électrique avec

le circuit de mesure est assuré d'une part à travers l'acier d'autre part, par un fil de platine dont l'extrémité est immergée dans le mercure.

Le circuit de mesure comporte une source de tension continue et un ampèremètre à haute sensibilité (10^{-15} A) et à résistance interne apparente nulle. Cet appareil comporte une sortie d'enregistrement qui permet de suivre la variation du courant en fonction du temps. Le niveau faible des courants mesurés impose l'emploi de connections blindées et d'une cage de Faraday pour isoler les électrodes des inductions parasites.

Les tensions imposées sont de ± 1 , ± 5 et ± 10 V

4212 - Résultats

Les deux dispositifs ont été utilisés pour déterminer l'influence du taux d'absorption d'eau sur les résistances transversales de divers produits. Deux états d'hydratation des membranes sont comparés, correspondant à deux conditionnements : séchage à 40° C pendant 8 jours et immersion dans l'eau à 30° C pendant 4 jours.

Les résultats numériques sont donnés dans le tableau 6. Les résultats complétés par les observations recueillies au cours des mesures appellent les commentaires suivants :

a) cas des membranes déshydratées par séchage :

La résistance des membranes est élevée (10^{12} à $10^{14} \Omega \text{cm}^2$) et est vraisemblablement d'origine électronique : après application de la tension, le courant décroît en fonction du temps pendant une période transitoire de 5 minutes minimum, comme

un courant de charge capacitive. Le courant à l'équilibre est linéaire en fonction de la tension, comme un courant ohmique.

Les résistances mesurées sont identiques avec les deux dispositifs, dans les limites des erreurs expérimentales : elles sont donc indépendantes de la nature du conducteur électronique employé : acier ou mercure.

b) cas des membranes hydratées par immersion dans l'eau :

La résistance des membranes est environ 100 fois plus faible (10^{10} à $10^{12} \Omega \text{ cm}^2$) et est au moins partiellement d'origine électrochimique : le régime transitoire du courant est beaucoup plus court, une minute maximum. Le courant à l'équilibre n'est plus une fonction linéaire de la tension imposée. La courbe du courant en fonction du potentiel possède une concavité tournée vers les courants croissants, caractéristique d'une polarisation de transfert de charge, et révèle donc l'existence de réactions d'oxydo-réduction à l'interface entre le conducteur électronique et les membranes.

Les valeurs de résistance données dans le tableau 6 sont dans ce cas déduites de la pente de la courbe intensité-potentiel considérée comme linéaire entre -1 et $+1$ V.

Les valeurs de résistance mesurées avec les deux dispositifs sont comme dans le cas précédent peu différenciées. Enfin, un potentiel d'équilibre à courant nul peut être mesuré pour les produits les moins résistants ($10^{10} \Omega \text{ cm}^2$)

422 - Mesure de résistance avec injection ionique

Les expériences précédentes ont permis de mettre en

évidence l'existence de réactions électrochimiques au contact entre métal et peinture impliquant la présence de porteurs de charge ionique à l'intérieur des films de peinture. Cependant, il n'est pas possible dans les mesures de résistance avec injection électronique de séparer le terme de résistance de polarisation d'activation, du terme de résistance ionique des membranes proprement dites. Pour atteindre ce dernier terme, il convient de contrôler les phénomènes se produisant aux électrodes et si possible de les rendre négligeables. C'est ce qui est réalisé avec le dispositif d'injection ionique.

4221 - Mode opératoire

Le film de peinture est serré par deux brides munies de joints toriques entre deux compartiments contenant des solutions identiques. Une tension continue V de 5 V est appliquée entre les deux faces des échantillons au moyen de deux électrodes de platine (figure 7). Le courant I est mesuré par un ampèremètre. Dans tous les cas étudiés, il a été vérifié que les résistances de polarisation des deux électrodes de platine, la résistance de la solution et le potentiel de polarisation du film de peinture pouvaient être négligés.

La résistance R mesurée par le rapport $\frac{V}{I}$ représente donc bien la résistance ionique transversale du film de peinture. On en déduit :

- la résistance au cm^2 des films : RS en $\Omega \text{ cm}^2$
- la résistivité transversale : $\frac{RS}{e}$ en $\Omega \text{ cm}$

avec S : Surface des films

e : Epaisseur des films

4222 - Résultats

Deux milieux d'immersion sont étudiés : eau déminéralisée (résistivité $10^5 \Omega \text{ cm}$) et solution de NaClM (résistivité : $22 \Omega \text{ cm}$). Le conditionnement préalable des films avant mesure dure 15 jours environ à 20° C . Les résistances et les résistivités obtenues sur divers produits sont données dans le tableau 8.

Ces données appellent les commentaires suivants :

- a) Dans chacun des deux milieux les résistivités des divers produits sont du même ordre de grandeur.

10^9 à $10^{10} \Omega \text{ cm}$ dans l'eau, soit 10^4 à 10^5 fois la résistivité du milieu externe,

$10^8 \Omega \text{ cm}$ dans NaClM, soit 10^6 fois la résistivité du milieu externe.

- b) La diminution de résistivité des films quand on passe de l'eau déminéralisée à une solution de NaClM résulte évidemment de l'absorption d'électrolyte. Cette diminution de résistivité est cependant relativement plus faible que dans le milieu extérieur. En effet, le taux d'absorption plus faible en milieu NaClM tend à l'inverse à augmenter la résistivité. D'autre part, il est vraisemblable que les peintures possèdent des propriétés de sélectivité vis-à-vis des substances avec lesquelles elles se trouvent en contact : le chlorure de sodium et l'eau sont absorbés dans les films suivant des proportions différentes de celles de la solution.

- c) Ces observations excluent l'hypothèse fréquemment présentée d'un mécanisme de transport au travers de pores microscopiques existant dans la peinture et reliés au milieu extérieur.

Selon cette hypothèse, la résistivité des membranes devrait être à peu près proportionnelle à la résistivité du milieu extérieur. La diffusion à travers les peintures est vraisemblablement un phénomène à l'échelle moléculaire, comme la diffusion en solution.

Remarques : La résistivité particulièrement faible du film de polyuréthanes N° 5 est l'indice de la forte porosité de ce produit.

5 - REMARQUES GENERALES

Nous n'avons pas donné pour chaque méthode de mesure, les détails concernant le mode d'obtention des valeurs numériques et leur reproductibilité. Il convient cependant d'ajouter quelques commentaires d'ordre général sur ce sujet : les films de peinture constituent un assemblage complexe de plusieurs constituants : liants, pigments, plastifiants, etc ... Ils possèdent, par conséquent, un degré d'hétérogénéité plus ou moins marqué, qui varie suivant la composition du produit, le mode de fabrication, le mode d'application, le processus de séchage. Les peintures sont des matériaux technologiques, dont les propriétés physico-chimiques sont mesurables avec une fidélité limitée. Il importe donc, avant de mettre en œuvre une méthode d'étude des peintures, d'en apprécier la reproductibilité.

Dans ce but, nous avons effectué des séries de mesures sur plusieurs produits. Ainsi peut être déterminé un écart relatif maximal entre les valeurs extrêmes obtenues par chacune des méthodes que nous avons utilisées.

Les résultats sont les suivants :

- 20 % pour la détermination du taux d'absorption d'eau,
- 100 % pour la détermination de la perméabilité,
- 100 % pour la détermination des résistances électriques par injection électronique ou par injection ionique.

Il s'ensuit que l'exécution de trois mesures et le calcul de leur moyenne arithmétique sont en général suffisants pour obtenir une valeur significative de chaque paramètre.

-;-;-;-;-

TROISIEME PARTIE

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES
METAUX PROTEGES PAR PEINTURES
METHODES EXPERIMENTALES
ET RESULTATS

IV - Troisième Partie - Etude électrochimique des métaux protégés par peintures Méthodes expérimentales et résultats

1 - INTRODUCTION

Le deuxième chapitre expérimental vise à déterminer le comportement à la corrosion des systèmes constitués par les surfaces métalliques et leurs revêtements de protection. Le précédent chapitre se limitait à l'étude des films de peinture, matériaux considérés isolément avec leurs propriétés d'absorption, de perméabilité et de conduction électrique. L'étude bibliographique a déjà mis en évidence les insuffisances de cette approche : en effet, l'application d'un film de peinture sur un métal modifie les propriétés superficielles du métal, et par conséquent son comportement à la corrosion. Les expériences dont il est rendu compte dans ce chapitre sont destinées à préciser le rôle des interactions entre le métal et la peinture, et si possible, à définir leur nature.

Dans cette perspective, nous montrerons comment l'une des méthodes électrochimiques qui est utilisée pour les études de la cinétique de la corrosion des métaux nus en présence de milieux électrolytiques peut être étendue au cas des métaux peints.

2 - DETERMINATION DU POTENTIEL D'EQUILIBRE ET DE LA RESISTANCE DE POLARISATION DES METAUX PEINTS - MODE OPERATOIRE -

Les électrodes soumises aux essais sont constituées par des plaques métalliques d'acier ou d'autres métaux recouvertes de peinture. Celles-ci obturent l'une des parois verticales d'une cellule en plexiglass contenant la solution choisie. L'étanchéité est assurée par un joint torique qui délimite la surface de l'électrode en contact avec le milieu électrolytique (voir figure 9).

Cette cellule est munie de deux autres électrodes :

- une électrode de référence à calomel saturé
- une électrode auxiliaire de platine

Les électrodes sont reliées à un bloc d'alimentation potentiostatique Tacussel P R T 20, suivant le schéma classique du montage à 3 électrodes. Rappelons que dans ce montage, un potentiel contrôlé est imposé entre l'électrode de référence et l'électrode à étudier. En raison de la forte impédance existant dans le circuit de l'électrode de référence, la quasi-totalité du courant résultant circule entre l'électrode à étudier et l'électrode auxiliaire (voir schéma IO).

Les mesures de courant sont habituellement effectuées sur le circuit de l'électrode auxiliaire plutôt que sur le circuit de l'électrode à étudier, afin de ne pas introduire, du fait de la résistance externe de l'appareil de mesure, une chute ohmique dans le circuit de contrôle du potentiel.

L'ampèremètre se trouve néanmoins dans le circuit de l'électrode à étudier de notre montage : la mesure des très faibles courants débités par la plupart des échantillons impose l'emploi d'un amplificateur à courant continu. Cet appareil électronique possède un point froid qui doit obligatoirement être relié au point froid de l'alimentation potentiostatique. Cette liaison est

réalisée dans notre montage sur le circuit de l'électrode à étudier.

Le picoampèremètre Lemouzy de sensibilité 10^{-15} A que nous avons utilisé possède une résistance interne apparente égale à zéro. Il n'y a donc pas d'inconvénient à ce montage par rapport au montage habituel.

Notre montage comporte également un voltmètre électronique placé entre le point froid du circuit et l'électrode de référence.

Les liaisons entre les différents points chauds du circuit sont assurées par des conducteurs blindés. L'élimination des inductions parasites sur les électrodes est réalisée par une cage de Faraday.

Le point froid du circuit, les blindages des conducteurs et la cage de Faraday sont reliés à une terre de mesure.

L'alimentation comporte une unité de pilotage du potentiel : le potentiel évolue linéairement en fonction du temps à une vitesse réglable. Les vitesses utilisées en pratique se situent entre 12 et 240 mV/mm.

L'ampèremètre possède une sortie vers un enregistreur qui trace directement les courbes intensité-potentiel appelées encore courbes potentiocinétiques (courbe 11).

Le potentiel d'équilibre mesuré par le voltmètre correspond à la définition habituelle : c'est le potentiel à courant nul de l'électrode à étudier par rapport à l'électrode de référence. Il est exprimé en mV/E.C.S (par rapport à l'électrode calomel standard).

La résistance de polarisation est déduite de la pente de la courbe intensité-potentiel au potentiel d'équilibre et de la surface de l'électrode. Elle s'exprime par un rapport d'une tension sur une densité de courant ($\Omega \text{ cm}^2$).

3 - RESULTATS

La méthode potentiocinétique de tracé des courbes intensité-potentiel a été appliquée à un grand nombre de produits commerciaux destinés à la protection de structures en acier exposées en atmosphère ou en immersion. Il nous a semblé en effet indispensable d'opérer sur un grand nombre d'échantillons divers afin de dégager de nos observations des conclusions ayant un caractère général.

Ces produits sont appliqués suivant la méthode préconisée par les fournisseurs - application à la brosse ou au pistolet par exemple - sur des supports constitués par des plaques d'acier doux, dégraissé et sablé.

Les plaques peintes sont immergées dans des solutions connues et soumises à intervalles réguliers à des mesures du potentiel d'équilibre et de résistance de polarisation.

Après un temps d'immersion déterminé, les résistances de polarisation sont en général reproductibles. Les valeurs obtenues sont peu différentes d'un emplacement à l'autre d'une même plaque ou pour plusieurs plaques revêtues d'un même système de peinture. Elles se situent la plupart du temps à l'intérieur d'une même demi-décade.

Les potentiels d'équilibre présentent une dispersion de ± 100 mV autour de la valeur moyenne.

Après avoir donné les caractéristiques générales des courbes intensité-potentiel, nous examinerons l'influence de la nature de la peinture et l'influence de la nature du milieu d'immersion.

31 - Caractéristiques générales des courbes intensité-potentiel

De l'ensemble des données électrochimiques obtenues sur divers systèmes de peinture, on peut tirer les observations générales suivantes :

a) Les valeurs de potentiel et de résistance de polarisation diminuent au début de la période d'immersion, puis se stabilisent (voir courbe 12)..

b) Les courbes intensité-potentiel sont dans la plupart des cas linéaires autour du potentiel d'équilibre. Il est donc facile de déterminer à partir de leur pente la résistance de polarisation.

c) Le domaine de potentiel à l'intérieur duquel les courbes peuvent être considérées comme linéaires varie en fonction de deux paramètres :

- la valeur de la densité de courant :

La linéarité est observée en général pour les densités de courant inférieures à 10^{-7} A / cm² environ

- la vitesse de balayage du potentiel :

Les courbes correspondant aux résistances les plus faibles ont tendance à s'incurver vers les potentiels croissants - positifs ou négatifs - Cette tendance est d'autant plus accentuée que la vitesse de balayage est plus faible. La vitesse minimale utilisée est de 1, 2 mV/mn.

La forme des courbes correspondant aux résistances les plus fortes est pratiquement indépendante de la vitesse de balayage. Il convient de noter cependant que le potentiel à courant nul des courbes est souvent déplacé de quelques dizaines de mV par rapport au potentiel d'équilibre statique. Le décalage qui augmente avec la vitesse de balayage est vraisemblablement dû à la superposition d'un courant capacitif au courant électrochimique proprement dit. La vitesse de balayage la plus couramment utilisée dans nos essais est de 240 mV/mn.

32 - Influence de la nature de la peinture

Les valeurs de potentiel d'équilibre et de résistance de polarisation de divers systèmes de peinture appliqués sur acier et immergés dans l'eau déminéralisée (résistivité 10^5 Ω cm environ) pendant 15 jours à 20° C, sont donnés dans le tableau 13, avec les valeurs des taux d'absorption d'eau des films correspondants.

Il y a lieu de faire les remarques suivantes :

- 1) Au contraire des valeurs des mesures effectuées sur les films isolés les valeurs de résistance de polarisation sont très différenciées suivant les systèmes 10^5 à plus de $10^{11} \Omega \text{ cm}^2$ ($10^{11} \Omega \text{ cm}^2$ étant la limite supérieure mesurable avec notre appareillage).
- 2) Les valeurs de potentiel sont également assez différenciées de -840 à + 150 mV par rapport à l'électrode à calomel standard.
- 3) Il n'existe pas de corrélation nette entre potentiel d'équilibre et résistance de polarisation. Cependant, quand la résistance est supérieure à $10^9 \Omega \text{ cm}^2$, le potentiel est généralement supérieur à 300 mV et inversement.
- 4) Il n'existe pas non plus de corrélation entre les données électrochimiques d'une part et la nature du liant ou des pigments de la peinture. La complexité et la diversité des formules commerciales ne permettent pas à l'heure actuelle de formuler des conclusions générales ni même de classer les produits par famille.

33 - Influence du milieu d'immersion

Il est intéressant d'étudier comment se modifie le comportement électrochimique d'électrodes d'acier peint en fonction du milieu d'immersion. A cette fin, nous avons effectué le tracé des courbes potentiocinétiques de divers échantillons immergés dans deux milieux : d'une part, l'eau déminéralisée, d'autre part une solution de NaClM, choisis en raison de leur intérêt pour les applications industrielles : ils sont en effet représentatifs des conditions de service des matériels immergés dans l'eau douce ou l'eau de mer. Les résultats obtenus dans l'eau ont été présentés dans le paragraphe précédent. Nous décrirons maintenant les caractéristiques des courbes électrochimiques obtenues dans une

solution de NaClM :

- a) Les valeurs de potentiel d'équilibre et de résistance de polarisation évoluent au cours du temps, comme dans l'eau. Cependant, la durée d'évolution est beaucoup plus grande que dans l'eau (15 à 30 jours contre 2 à 5 jours). Les valeurs obtenues après stabilisation sont nettement plus basses (voir courbe 12).
- b) Les résistances de polarisation étant relativement faibles, les courbes intensité-potentiel ont tendance à s'incurver, et leur forme dépend de la vitesse de balayage de potentiel. Le domaine de linéarité autour du potentiel d'équilibre reste cependant suffisant à une vitesse de balayage de 240 mV/mm pour effectuer aisément la détermination de la résistance de polarisation.

Les résultats numériques comparés dans les deux milieux sont donnés dans le tableau 14.

Ce tableau montre que la présence de la solution NaClM a pour action de réduire très fortement la résistance de polarisation à une valeur 100 à 1000 fois plus faible que dans l'eau. De même, le potentiel d'équilibre est plus bas (- 500 à - 600 mV) et se situe près de la valeur du potentiel d'équilibre de l'acier nu dans le même milieu (- 650 mV/E C S).

L'action de cette solution corrosive est irréversible : en effet, si après immersion dans NaClM, les échantillons sont mis en contact avec de l'eau, les résistances de polarisation augmentent légèrement, mais restent très inférieures aux valeurs obtenues par immersion directe dans l'eau.

Nous donnons ci-après, dans deux exemples, les résistances de polarisation correspondant aux différentes périodes d'immersion.

<u>Système N°</u>	<u>30 jours eau</u>	<u>30 jours NaClM</u>	<u>30 jours NaClM + 5jours eau</u>
3	2.10^8	$8,5. 10^5$	$2,4. 10^6$
4	11.10^9	$6,8. 10^7$	$1,5. 10^8$

4 - COMPARAISONS DES RESULTATS DES ESSAIS ELECTROCHIMIQUES ET DES ESSAIS DE CORROSION NATURELLE.

La détermination des propriétés électrochimiques permet d'établir un classement des produits dans l'ordre des résistances de polarisation décroissantes. Afin de déterminer si ce classement est bien représentatif de leur efficacité anti-corrosion, neuf parmi les systèmes étudiés ont été exposés dans divers milieux naturels.

- Trois stations en atmosphère extérieure définies comme suit :

- . Climat de haute montagne : Col du Portillon 2650 m (Hte Garonne)
- . Atmosphère industrielle : Saint-Denis (Seine)
- . Atmosphère maritime : Saint-Servan (Ile-et-Vilaine)

- Deux stations en immersion définies comme suit :

- . Eau de mer : Saint-Servan (Ile-et-Vilaine)
- . Eau douce : La Truyère près de Cambeyrac (Cantal)

La comparaison des résultats électrochimiques et des observations recueillies dans les stations extérieures est présentée dans le tableau 15 qui fait figurer pour chaque système :

- les résistances de polarisation mesurées après immersion dans l'eau ou dans une solution NaClM.
- le degré d'enrouillement des échantillons exposés en atmosphère pendant 30 mois, exprimé par le nombre de piqûres de rouille observées dans chacune des stations extérieures sur 3 plaques de dimensions 200 x 300 mm (ou par un commentaire quand les dégradations sont plus accentuées).
- le délai d'apparition du cloquage des échantillons immergés.

Il apparaît d'après ce tableau que :

- les systèmes 3, 5, 7 qui possèdent les plus faibles résistances de polarisation sont également ceux qui manifestent le plus de défauts dans les stations : soit l'enrouillement est plus prononcé en extérieur, soit le cloquage est d'apparition plus précoce en immersion.
- les systèmes 1, 2, 8, 9 qui possèdent à l'inverse des résistances de polarisation élevées présentent peu de défauts en extérieur et subissent plus tardivement le cloquage en immersion.
- les systèmes 4 et 6 bien que possédant également une résistance de polarisation élevée, ont seulement un comportement moyen en atmosphère maritime.

Cette observation ne nous paraît pas de nature à invalider la corrélation existant entre les deux types de résultats, mais illustre plutôt la difficulté rencontrée pour donner une expression numérique de la corrosion à partir d'appréciations visuelles. Celles-ci dépendent de nombreux facteurs : épaisseur de la peinture, aspect, propriétés mécaniques.

Les résultats concernant l'immersion dans l'eau et dans des solutions salines (NaClM et eau de mer) produisent les meilleures corrélations. Celles-ci sont présentées graphiquement sur la courbe 22.

La résistance de polarisation déduite de la pente de la courbe intensité-potentiel est donc un moyen d'appréciation convenable de l'efficacité de protection contre la corrosion des peintures applicables sur acier. La méthode électrochimique que nous avons décrite se prête par conséquent à la sélection de produits commerciaux ou au développement de produits nouveaux. Outre son caractère quantitatif, elle présente un autre avantage qui est de fournir très rapidement et sans manipulation excessive des résultats exploitables.

-:-:-:-:-

QUATRIEME PARTIE

INTERPRETATION ET ESSAIS

COMPLEMENTAIRES

V - Quatrième Partie

Interprétation et essais complémentaires

1 - INTRODUCTION

Les résultats expérimentaux dont nous disposons concernent :

- d'une part , les propriétés d'absorption et de transport de matière à travers les films de peinture,
- d'autre part, les propriétés électrochimiques des électrodes d'acier revêtues par ces films de peinture.

Les phénomènes mis en oeuvre dans nos expériences sont divers. Nous tenterons dans cette quatrième partie d'évaluer l'importance et le rôle respectifs de chacun de ces phénomènes dans le contrôle de la cinétique de corrosion.

Nous serons ainsi amenés à formuler un certain nombre d'hypothèses sur les mécanismes de corrosion. Ces hypothèses feront l'objet d'essais complémentaires de vérification dont nous indiquerons les résultats.

Nous analyserons successivement les phénomènes suivants :

- transport moléculaire,
- transport ionique,
- transport électronique et injection électronique,
- transfert de charge aux électrodes.

2 - TRANSPORT MOLECULAIRE

L'eau absorbée par les films de peinture est transportée sous l'effet d'un gradient de pression de vapeur ou de concentration entre les deux parois. L'hypothèse que ce processus régit la vitesse de corrosion, implique que la tension de vapeur d'eau est plus faible au contact de l'acier que dans l'atmosphère extérieure. On sait, en effet, que les réactions d'oxydo-réduction consomment de l'eau. En l'absence d'oxygène, on a :



On sait par ailleurs que l'humidité relative doit être au minimum de 50% au contact de l'acier pour que la corrosion se produise.

Il est possible, pour un produit déterminé, placé dans une atmosphère connue, de calculer la quantité d'eau qui serait transportée par ce mécanisme et d'en déduire la consommation d'acier correspondante.

La quantité d'eau transportée au travers d'un film de peinture est donnée par la formule :

$$Q = \frac{K S \Delta p t}{d}$$

Nous disposons des valeurs de K mesurées précédemment. En moyenne :

$$K = 5 \cdot 10^{-8} \text{ g / cm / j / mm de Hg} \quad (\text{tableau 4})$$

Si l'on considère une plaque d'acier de 1 dm^2 protégée par un film de peinture de $100 \mu\text{m}$ et exposée pendant un an dans une atmosphère à 100% et 80% d'humidité relative, on a

$$S = 100 \text{ cm}^2$$

$$t = 365 \text{ j.}$$

$$d = 0,01 \text{ cm}$$

$$\Delta p = \frac{80 - 50}{100} \times 9,2 \text{ mm de Hg}$$

$$\text{d'où } Q = 0,5 \text{ g / dm}^2 \text{ / an}$$

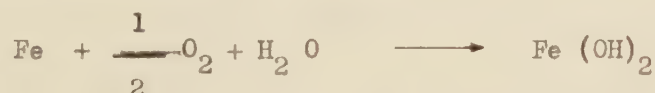
La consommation d'acier correspondante est environ de :

$$0,8 \text{ g / dm}^2 \text{ / an}$$

Cette valeur est voisine des valeurs obtenues avec des éprouvettes d'acier doux exposées sans aucune protection en atmosphère rurale dans des conditions similaires ($1 \text{ g / dm}^2 \text{ / an}$), et par conséquent trop élevée.

En pratique, la corrosion de l'acier protégé par peinture est beaucoup plus lente, et l'hypothèse d'un contrôle de la cinétique de corrosion par la vitesse de transport de l'eau doit être rejetée.

Notons que l'hypothèse d'un contrôle par la vitesse de diffusion de l'oxygène consommé par la réaction de :



doit également être rejetée. En effet, la perméabilité des membrane à l'oxygène est en général plus élevée que la perméabilité à l'eau. Les molécules d'eau en raison de leur forte polarité sont davantage freinées par les forces d'attraction des molécules des polymères des membranes (27).

3 - TRANSPORT IONIQUE

Les réactions individuelles d'oxydation et de réduction sont :





Ces réactions mettent en jeu les ions H^+ et OH^- de l'eau.

Ces ions sont effectivement présents dans les peintures, du fait de la dissociation partielle de l'eau absorbée.

Le taux d'absorption est pour les meilleurs produits que nous avons étudiés compris entre 1 et 5% dans l'eau à 20° C. (Tableau 13).

Cependant, la résistivité ionique transversale est généralement comprise entre 10^9 et $10^{10} \Omega\text{cm}$ (Tableau 8), soit environ 1000 fois supérieure à la résistivité de l'eau purifiée par échange d'ions (10^6 à $10^7 \Omega\text{cm}$).

L'effet de dilution correspondant à un facteur 100 seulement. Il résulte de la définition de la résistivité que le taux d'ionisation de l'eau absorbée est plus faible que celui de l'eau libre, ou que les mobilités des ions H^+ et OH^- sont plus faibles dans le film que dans l'eau libre.

Ces deux causes peuvent d'ailleurs agir simultanément, tant dans le cas de l'eau, que dans le cas de solutions d'électrolytes, puisque nous avons vu précédemment que la résistivité d'un film de peinture n'est pas proportionnelle à la résistivité du milieu extérieur.

Le rôle du transport ionique dans le contrôle de la cinétique de la corrosion peut être évalué à l'aide de la comparaison des résistances ioniques avec les autres données, notamment celles qui concernent les résistances de polarisation.

Cette comparaison est présentée sur le schéma 16, qui fait figurer

les ordres de grandeur des résistances mesurées par les différentes méthodes utilisées : injection ionique, injection électronique, ou mesure électrochimique dans les deux milieux considérés : eau ou NaClM.

Ce schéma illustre les conclusions suivantes :

- a) Les résistances ioniques sont dans la plupart des cas inférieures aux résistances de polarisation,
- b) En milieu NaClM (lignes 1 et 2), leurs valeurs respectives sont cependant très voisines. La limitation de la concentration des ions transportés par migration à proximité de l'électrode d'acier peut donc jouer un rôle important pour contrôler la vitesse du processus de corrosion.
- c) Dans l'eau déminéralisée : (lignes 3 et 4), les résistances ioniques sont beaucoup plus faibles (de 10 à 1000 fois selon les produits) que les résistances de polarisation. La polarisation de concentration possède le plus souvent un rôle négligeable. Le contrôle de la vitesse de corrosion dépend donc principalement du processus de transfert de charge à l'électrode.

Ces conclusions sont confirmées par des essais complémentaires destinés à apprécier l'influence de l'épaisseur de la peinture sur la vitesse de corrosion. Ces essais portent sur un vernis époxydique (Araldite CIBA composée de 100 g de résine G Y 250, 54 g de durcisseur H Y 825). Des échantillons d'acier sablé revêtus d'une seule couche de vernis d'épaisseur variable de 50 à 500 μ m sont immergés respectivement dans l'eau déminéralisée et dans une solution NaClM. Les résistances de polarisation sont mesurées, à intervalles de temps réguliers, jusqu'à l'obtention de valeurs stables. Les résultats sont donnés dans le tableau 17, et illustrés par la courbe 23.

La résistance de polarisation dans l'eau, stabilisée après 7 jours d'immersion, est indépendante de l'épaisseur : la polarisation de transfert de charge est donc prédominante.

La résistance de polarisation dans NaClM, stabilisée plus tardivement, après 25 jours d'immersion dépend de l'épaisseur : la polarisation de concentration ionique est prédominante, et se trouve d'autant plus élevée que l'épaisseur est plus grande. La résistance de polarisation est d'ailleurs sensiblement égale à la résistance ionique du film de vernis ($2 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ pour une épaisseur de $200 \mu\text{m}$).

4 - TRANSPORT ELECTRONIQUE - INJECTION ELECTRONIQUE

Les domaines des valeurs des résistances mesurées avec injection électronique figurent dans le schéma I6, lignes 5 et 6. Le seul cas où un transport électronique pur a été mis en évidence est celui des films de peinture déshydratés par séchage à 40°C . Les résistances sont alors largement plus fortes que les résistances de polarisation - de 4 à 6 décades - indiquant que le transport électronique au travers des films joue un rôle négligeable dans le contrôle de la vitesse de corrosion.

Les résistances mesurées avec injection électronique sur des films hydratés sont systématiquement plus faibles. Elles reflètent, comme nous l'avons vu, des phénomènes différents : à l'intérieur des films hydratés, le transport du courant est assuré principalement par conduction ionique, et le transport électronique joue encore un rôle négligeable. Les résistances obtenues sont représentatives du processus d'injection ou de transfert de charge à l'interface entre un conducteur électronique et un conducteur ionique.

Ces résistances sont par rapport aux résistances de polarisation soit du même ordre de grandeur, soit légèrement supérieures. Il convient de remarquer que le dispositif de mesure des résistances de polarisation est un dispositif d'injection mixte électronique et ionique. Les films de peinture sont soumis du côté du métal à une injection de porteurs électroniques, du côté de la solution à une injection de porteurs ioniques. Les résistances de polarisation sont ainsi la somme des trois termes; un terme de résistance de transfert de

charge, un terme de résistance ionique des films et un terme de résistance à l'injection ionique entre les films et la solution. Le dernier terme est négligeable, car la polarisation résiduelle des films est en général très faible par rapport à la tension appliquée pour la mesure des résistances ioniques. Selon ce schéma, la résistance de polarisation devrait être la moyenne arithmétique de la résistance avec injection électronique et de la résistance avec injection ionique, les films de peinture étant soumis bien entendu, aux mêmes conditions d'immersion.

Nous avons tenté de vérifier cette hypothèse en effectuant des mesures selon les trois modes d'injection possibles : électronique, ionique et mixte électronique-ionique sur le vernis époxydique précédemment cité et constitué de deux couches d'épaisseur totale $500\mu\text{m}$. Celui-ci est soumis aux conditionnements habituels : séchage, immersion dans l'eau ou dans une solution de NaClM. Le conducteur électronique est soit du mercure, soit de l'acier.

Les résultats présentés dans le tableau I8 amènent aux conclusions suivantes:

- 1) Dans le cas des films secs ou soumis à l'immersion dans l'eau, il y a effectivement concordance entre les résistances mesurées avec injection mixte (ligne 3) et les moyennes arithmétiques des deux résistances mesurées respectivement avec injection électronique et avec injection ionique (ligne 5). Remarquons que les films secs ont une résistance avec injection ionique négligeable devant la résistance avec injection électronique.
- 2) Dans le cas des films soumis à l'immersion dans une solution de NaClM, cette concordance est moins évidente. La résistance mesurée avec injection mixte (ligne 3) est plus faible d'une décade, que la moyenne arithmétique (ligne 5). L'explication paraît résider dans le fait que la solution employée est corrosive et risque d'oxyder le conducteur métallique. Cette modification du support métallique ne peut se produire que dans le cas des expériences menées avec injection mixte. Elle contribue à abaisser la résistance avec injection électronique.

3) Les valeurs de résistance avec injection mixte électronique-ionique sont différentes suivant la nature de l'électrode d'injection électronique : mercure ou acier (lignes 3 et 4). Cette électrode est définie par la nature du métal utilisé et par son état de surface. Ce dernier dépend, bien entendu, de l'historique du métal : état de surface initial, nature de la solution d'immersion, temps d'immersion.

En résumé, la conduction électronique des films de peinture joue un rôle négligeable, la conduction ionique étant largement prédominante. Cependant, la mesure de résistance avec injection électronique met en évidence le processus de transfert de charge entre métal et peinture et permet de l'évaluer. Quand ce processus correspond à des résistances plus fortes que les résistances ioniques des films, il est le processus le plus lent et contrôle donc la vitesse de corrosion.

5 - TRANSFERT DE CHARGE

La résistance de polarisation, mesurée par méthode électrochimique est comme nous l'avons vu un moyen d'évaluation convenable de la tenue des peintures appliquées sur acier, ou de la vitesse de corrosion du support. L'origine de cette polarisation ne peut être attribuée ni aux propriétés de diffusion moléculaire, ni aux propriétés de conduction électronique des peintures. La résistance de polarisation est fixée, dans le cas favorable des peintures assurant une bonne protection contre la corrosion, par la valeur de la résistance au transfert de charge. Il apparaît donc nettement que l'efficacité des peintures n'est pas prévisible à partir d'expériences menées exclusivement sur des films de peinture isolés.

Il reste à préciser le mécanisme du transfert de charge et à rechercher sa signification physique.

Dans ce but, nous présentons une série d'essais complémentaires visant à apprécier l'influence de la nature de l'interface entre le métal et

la peinture, et une interprétation des résultats à l'aide des équations générales de la cinétique électrochimique.

51 - Influence de la nature de l'interface métal-peinture

Les caractéristiques électrochimiques, potentiel d'équilibre et résistance de polarisation ont été mesurées sur divers matériaux métalliques revêtus du même vernis époxydique que précédemment et immergés dans les milieux habituels : eau et solution de NaClM.

Les résultats sont donnés dans le tableau I9. Les potentiels d'équilibre des supports peints y sont comparés aux potentiels d'équilibre des mêmes supports immergés directement dans les mêmes milieux.

On remarque que tous les métaux oxydables, acier sablé ou oxydé, zinc, aluminium ont des résistances de polarisation voisines dans chacun des deux milieux. A l'inverse, le platine, métal inoxydable, possède des résistances de polarisation beaucoup plus élevées.

De plus, les potentiels d'équilibre des métaux peints sont selon le type du support, inférieurs ou supérieurs aux potentiels d'équilibre des métaux nus.

52 - Interprétation à l'aide des équations de la cinétique électrochimique

La nature des mécanismes régissant le transfert de charge peut être précisée à l'aide de la théorie de la cinétique électrochimique.

La densité du courant anodique, d'oxydation du métal, s'exprime par la relation :

$$i_1 = K_{10} n_1 F(M) \exp \frac{+\alpha n_1 FE}{RT} \quad (1)$$

La densité du courant cathodique, de réduction de l'eau, s'exprime par la relation :

$$i_2 = - K_{20} n_2 F (H_2O) \exp \frac{-\beta n_2 F E}{RT} \quad (2)$$

avec : K_{10}, K_{20} : constantes de vitesse

n_1, n_2 : nombre d'électrons échangés

α, β : coefficients de transfert

F : constante de Faraday

R : constante d'équilibre des gaz parfaits

T : température absolue

(M) et (H_2O) : activités des espèces électrolysées

A l'équilibre : $E = E_0$

$$i_1 = -i_2$$

$$\text{d'où on tire : } E_0 = \frac{RT}{(\alpha n_1 + \beta n_2) F} \log \frac{K_{20} n_2 (H_2O)}{K_{10} n_1 (M)} \quad (3)$$

et la densité du courant de corrosion :

$$i_0 = i_1 = K_{10} n_1 F (M) \exp \frac{\alpha n_1 F}{RT} E_0 \quad (4)$$

$$\text{ou } i_0 = |-i_2| = K_{20} n_2 F (H_2O) \exp \frac{-\beta n_2 F}{RT} E_0 \quad (5)$$

Si le potentiel imposé à l'électrode d'acier est différent du potentiel d'équilibre, on peut écrire sous une forme différente, la densité de courant anodique :

$$i_1 = K_1 n_1 F(M) \exp \frac{\alpha n_1 F}{RT} (E - E_0) \quad (6)$$

et la densité de courant cathodique :

$$i_2 = -K_2 n_2 F(H_2O) \exp \frac{-\beta n_2 F}{RT} (E - E_0) \quad (7)$$

$$\text{avec : } K_1 = K_{10} \exp \frac{\alpha n_1 F}{RT} E_0 \quad (8)$$

$$K_2 = K_{20} \exp \frac{-\beta n_2 F}{RT} E_0 \quad (9)$$

Les nouvelles constantes de vitesse K_1 et K_2 , contrairement aux précédentes K_{10} et K_{20} , dépendent de E_0 potentiel d'équilibre, et ne sont donc plus identiques pour le métal peint et pour le métal nu.

La densité de courant total est :

$$\begin{aligned} i &= i_1 + i_2 \\ i &= K_1 n_1 F(M) \exp \frac{\alpha n_1 F}{RT} (E - E_0) \\ &\quad - K_2 n_2 F(H_2O) \exp \frac{-\beta n_2 F}{RT} (E - E_0) \end{aligned} \quad (10)$$

Ces diverses expressions permettent de rendre compte de manière semi-quantitative des résultats électrochimiques.

Les valeurs de α , β , n_1 , n_2 , K_{10} , K_{20} sont identiques pour le métal nu et le métal protégé par une peinture, si l'on admet que ces coefficients correspondent à des réactions électrochimiques identiques dans les deux cas.

Le comportement électrochimique d'un métal peint peut donc être décrit par deux paramètres principaux :

- (H_2O) représente l'activité de l'oxydant à l'électrode. Elle dépend évidemment du taux d'absorption d'eau de la peinture.
- (M) est l'activité du métal. Elle dépend de la nature des interactions entre métal et peinture, c'est-à-dire à la fois de la nature du métal et de la nature de la peinture.

Les activités (M) et (H_2O) sont beaucoup plus faibles pour le métal peint que pour le métal nu.

Puisque le potentiel d'équilibre de l'acier sablé et peint est en général supérieur au potentiel d'équilibre du même acier non peint dans un milieu donné, il s'ensuit d'après (3), que le rapport $\frac{(H_2O)}{(M)}$ est plus élevé dans le premier cas. En d'autres termes,

l'application d'une peinture provoque une diminution de (M) relativement plus importante que celle de (H_2O) . Il y a polarisation simultanée de la réaction anodique et de la réaction cathodique, avec prédominance de la polarisation anodique.

“ Pour d'autres supports (acier rouillé, aluminium) recouverts

par des oxydes adhérents, le potentiel d'équilibre est au contraire plus faible, dans le cas du métal peint (tableau I9). La diminution de (M) est relativement moins importante que celle de (H_2O). La polarisation cathodique est alors prédominante.

La linéarité des courbes intensité-potentiel autour du potentiel d'équilibre indique que les termes exponentiels de la relation (10) sont pratiquement invariables.

$$\text{d'où : } E - E_0 \neq 0$$

Le potentiel E appliqué au métal reste négligeable devant le potentiel V appliqué au système constitué par le métal recouvert de peinture, tel qu'il est lu sur le voltmètre de notre dispositif :

$$E - E_0 = V - E_0 - R i \neq 0$$

Le deuxième membre de cette équation contient R résistance de polarisation et exprime la relation linéaire entre densité de courant et potentiel :

$$i = \frac{V - E_0}{R}$$

Le rôle négligeable du processus d'activation est donc l'indice d'une polarisation de résistance.

Deux cas doivent être distingués dans nos expériences :

- le cas des échantillons immergés dans un milieu corrosif ($NaClM$) où la résistance de polarisation est voisine de la résistance ionique des films. La polarisation de transfert de charge est réduite et ne joue plus un rôle prépondérant dans le contrôle de la vitesse de corrosion.

- le cas des échantillons immergés dans l'eau, où la résistance de polarisation est beaucoup plus élevée. La résistance au transfert de charge joue alors le rôle prépondérant.

L'évolution des données électrochimiques en fonction du temps peut contribuer à préciser la nature de cette résistance : le potentiel d'équilibre et la résistance de polarisation ont tendance à décroître en fonction du temps d'immersion. Il résulte de la formule (3) du potentiel d'équilibre que l'accroissement de l'activité (M) de l'acier est plus rapide que l'accroissement de (H_2O) dû à l'absorption d'eau par la peinture.

On sait par ailleurs que la densité du courant de corrosion varie en sens inverse de la résistance de polarisation, comme l'ont montré les essais d'échantillons peints exposés dans des ambiances naturelles. Dans la formule (5) du courant de corrosion, les variations de (H_2O) et E_0 contribuent toutes deux à l'augmentation du courant de corrosion. Dans la formule (4), la variation de (M) joue en sens inverse de la variation de E_0 et l'emporte sur cette dernière pour accroître le courant de corrosion. On retrouve à nouveau le rôle critique de l'activité du métal.

Nous sommes donc conduits à supposer une modification au cours du temps des caractéristiques physiques de l'interface. Remarquons que les variations des données électrochimiques sont plus accentuées en milieu corrosif (solution de NaClM), et sont en grande partie irréversibles.

A l'inverse, le platine peint étant inoxydable, conserve à peu près ses propriétés électrochimiques, qu'il soit immergé dans l'eau ou dans une solution de NaClM.

Il est donc vraisemblable de postuler que la modification de

l'interface entre le métal et la peinture provient de la formation d'une phase intermédiaire entre le métal et la peinture, constituée par les produits d'oxydation du métal.

53 - Etude de l'état de surface du métal

Un certain nombre d'essais complémentaires ont été effectués pour confirmer l'existence de la phase intermédiaire d'oxydes, à l'aide d'échantillon d'acier sablé revêtu du même vernis époxydique.

531 - Observation directe de l'oxydation superficielle

Sur la planche 20 sont présentées une série de trois photographies et une série de trois coupes micrographiques correspondant à trois échantillons dont les conditionnements sont différents : le premier à l'état neuf possède la coloration initiale et ne présente que peu de discontinuité entre le métal et la couche de vernis; le second, ayant subi une période de 30 jours d'immersion dans l'eau présente une coloration plus foncée, et une phase intermédiaire plus abondante apparaît entre le métal et le vernis. Ces deux caractères sont encore plus marqués pour le troisième échantillon ayant subi une période d'immersion de 30 jours dans une solution de NaClM.

532 - Effets comparés de la polarisation anodique et de la polarisation cathodique

Un échantillon d'acier peint possède à partir de 8 jours d'immersion dans l'eau, un potentiel d'équilibre et une résistance de polarisation stables. Si l'on impose à un échantillon d'acier

sablé revêtu de vernis époxydique un potentiel constant, son comportement est différent selon que ce potentiel est cathodique ou anodique (tableau 21 et courbe 24).

Au cours d'une polarisation cathodique, le courant diminue légèrement en valeur absolue, probablement en raison d'une polarisation de concentration. Les caractéristiques électrochimiques ne sont pas modifiées par cette opération. Des résultats similaires ont été obtenus pour des polarisations cathodiques de - 1000, - 1500 et - 2000 mV.

Au cours d'une polarisation anodique, le courant augmente rapidement et les caractéristiques électrochimiques sont profondément modifiées dans le sens d'une résistance moindre à la corrosion.

6 - CONCLUSIONS

1) L'effet de protection d'une peinture résulte principalement d'une polarisation de transfert de charge entre le métal doué d'une conductibilité électronique et la peinture douée principalement de conductibilité ionique. Cette polarisation est caractérisée par une résistance localisée à l'interface entre le métal et la peinture.

2) Si le métal support n'est pas oxydé, soit parce qu'il est naturellement inoxydable, soit parce que son état de surface n'est pas modifié sous l'action du milieu extérieur, le transfert de charge s'effectue vraisemblablement dans la couche d'adsorption entre le métal et la peinture. La résistance de polarisation dépend alors de la nature du métal et de la nature des constituants de la peinture. Les liaisons d'adhérence qui s'établissent sont d'ailleurs fortement influencées par le taux d'absorption d'eau de la peinture.

3) Si le métal est oxydé par suite de l'absorption et du transport au sein de la peinture de substances oxydantes provenant du milieu extérieur, les liaisons d'adhérence entre le métal et la peinture sont rompues au moins partiellement. Le transfert de charge s'effectue alors au travers de la couche d'oxydes superficiels. La résistance de polarisation est plus faible que dans le cas précédent. Elle est caractéristique de la couche d'oxydes formés, et elle est d'autant plus faible que la couche d'oxydes est plus développée et plus hydratée.

Cependant, dans de nombreux cas, cette résistance reste suffisamment élevée par rapport à la résistance ionique du film pour assurer le contrôle de la vitesse de corrosion.

4) L'oxydation du métal peut être très importante dans certains cas particuliers : la peinture possède un taux d'absorption d'eau et une perméabilité élevés, le milieu extérieur est très corrosif. Le transfert de charge devient alors rapide et n'assure plus le contrôle de la cinétique de corrosion. Ce contrôle est déterminé par le processus plus lent de transport des ions à travers le film de peinture.

-:-:-:-:-:-:-:-:-

CONCLUSIONS GENERALES

Conclusions Générales

L'étude des propriétés des films de peinture est indispensable pour la compréhension du mécanisme de la corrosion des métaux protégés par peintures. Cependant, les données ainsi acquises ne sont pas représentatives du comportement réel des peintures. En effet, les processus de transport de matière à travers les films de peinture sont en général rapides par rapport au processus de corrosion. La vitesse de corrosion est contrôlée principalement par la vitesse d'un processus plus lent, qui est le transfert de charge entre les électrons du métal d'une part, et les espèces ioniques et moléculaires absorbées par les peintures.

La vitesse de corrosion ne peut donc être déduite par additivité des propriétés du métal nu et des propriétés de la peinture. Seule l'étude du couple constitué par le support métallique et la peinture permet de rendre compte des interactions spécifiques entre les deux matériaux. Ces interactions se traduisent expérimentalement par une résistance électrique, qui fournit une expression numérique de la polarisation de transfert de charge.

L'étude de cette résistance et l'étude de l'interface entre le métal et la peinture indiquent soit la présence de couches d'adsorption des composants de la peinture par le métal, soit

la présence de couches constituées par les produits d'oxydation du métal. Ces observations suggèrent que les connaissances actuelles sur les conditions d'inhibition et de passivation des métaux pourraient être mises à profit pour l'étude des peintures.

La résistance de polarisation se déduit aisément de l'interprétation des courbes potentiocinétiques. Comme le montre la comparaison avec les résultats des essais d'exposition dans divers milieux naturels, la méthode électrochimique que nous avons utilisée est bien adaptée à la prévision du comportement des peintures en service. Elle se prête ainsi, soit à la sélection de produits commerciaux par les utilisateurs, soit au développement de produits nouveaux par les fabricants.

-:-:-:-:-

Bibliographie

- 1 - B.M. Brasher et J.J. Nurse - Mesures électriques des peintures sur métal immergé . J. Appl. Chem. 4,62, (1954)
- 2 - Ibid J. Appl. Chem. 9,96, (1959)
- 3 - I.L. Rozenfeld, K.A. Zigalova et V.N. Burjanenko - Propriétés physico-chimiques et propriétés de protection des revêtements de vernis à base de polymères. Korroziya Metal I Spavlov - 2,220-41, (1965)
- 4 - I.L. Rozenfeld, V.N. Burjanenko et K.A. Zigalova - Résultats d'étude des propriétés protectrices des revêtements de vernis par méthode capacitive-ohmique - Lakokrasocnie materialy i ikh primenie. 5,52 - 6, (1966)
- 5 - W.W. Kittelberger et A.C. Elm - Essais en immersion dans l'eau de peintures de protection des métaux - Rôle de l'osmose dans l'absorption d'eau et le cloquage. - Ind. Eng. Chem. 38,(7), 695, (1946).
- 6 - V.B. Serafimovich et YU.N. Mikhailovskii - L'influence de la perméabilité à l'eau sur la vitesse de corrosion de l'acier. Zashchita Metallov I,6 ,698-702, (1965).
- 7 - A.L. Glass et J. Smith - Etude radiochimique de la diffusion des ions à travers les films protecteurs - J. Paint Technology - 38, (495), 203-9, (1966).
- 8 - O.D. Diacenko et B.A. Reka - Diffusion des acides et de l'eau à travers les revêtements de peinture - Lakokrasocnie materialy i ikh Primenie, 3, 44-6, (1966).

- 9 - W.W. Kittelberger et A.C. Elm - Essais en immersion dans l'eau de peintures de protection des métaux - Rôle de l'électroendosmose dans l'absorption d'eau et le cloquage - Ind. Eng. Chem. 39, 876 (1947).
- 10 - J.E.O. Mayne - Facteurs affectant la protection par les revêtements organiques - Industrie Chimique Belge. II, 1239-47, (1963).
- 11 - C.C. Maitland et J.E.O. Mayne - Facteurs affectant la résistance électrolytique des films de polymère - Paint Technology, 29, N° 9, 25-33 (1965).
- 12 - B.W. Cherry et J.E.O. Mayne - L'interaction des ions divalents avec les membranes de vernis - Off. Dig. I, 13-27, (1965).
- 13 - B.W. Cherry et J.E.O. Mayne - Conduction ionique à travers les films de vernis - First International Congress on Metallic Corrosion Butterworths - London 539-44, (1962).
- 14 - C.A. Kumins - Transport à travers les films de polymères, J. Polymer. Sc. Part C. Polymer Symposia, 10, 1-9, (1965).
- 15 - C.A. Kumins - Propriétés électrochimiques des revêtements de protection - Paint Technology, 28, N° 3, 39-46, (1962).
- 16 - W.W. Kittelberger - La diffusion des électrolytes à travers les membranes organiques - J. Phys. and Colloid Chem. 53, 392, (1949).
- 17 - W.W. Kittelberger et A.C. Elm - Diffusion du chlorure de sodium à travers divers systèmes de peinture - Ind. Eng. Chem. 44, 326, (1952).
- 18 - C.P. De et V.M. Kelkar - Le mécanisme de l'apparition des défauts des films de peintures appliqués sur métaux et immergés.- First International Congress on Metallic Corrosion. - Butterworths - London - 533-8, (1962).

-
- 19 - R.C. Bacon, J.J. Smith et F.M. Rugg - La résistance électrolytique comme moyen d'appréciation de l'efficacité de protection des revêtements sur métaux. - Ind. Eng. Chem. 40, (1), 161, (1948).
- 20 - I.L. Rozenfeld, E.K. Oshe et A.G. Akimov - Méthode oscillographique de détermination de la résistance de polarisation et de la résistance ohmique des revêtements de surface à base de polymères, ainsi que de leur porosité dans les électrolytes. - Lakokrasocnie Materialy i ikh Primenie, 6, 45-50, (1964).
- 21 - I.L. Rozenfeld, E.K. Oshe et A.G. Akimov - Comportement électrochimique des électrodes revêtues par des polymères. - Korroziya Metal i Spavlov 2, 251-63, (1965).
- 22 - Yu. N. Mikhailovskii, V.V. Leonov et N.D. Tomashov - Mesure de la résistance des revêtements isolants de protection des métaux en immersion dans un électrolyte. - Zashchita Metallov, 1, 5, 577-82, (1965).
- 23 - Yu.N. Mikhailovskii, V.V. Leonov et N.D. Tomashov - Méthode de mesure de la résistance électrique des revêtements de vernis et d'isolant. Korroziya Metal i Spavlov, 2, 242-50, (1965).
- 24 - H.F. Clay - Techniques de polarisation pour l'étude de l'inhibition contre la corrosion et leur application aux éprouvettes peintes. J. Oil and Chem. Ass. 48,4, 365-81, (1965).
- 25 - S.F. Naumova, Yu N. Mikhailovskii et P.I. Zubov - Influence de la perméabilité à la vapeur et aux gaz des films de polymères sur leurs propriétés. - Lakokrasocnie Materialy i ikh Primenie, 2, 30-4, (1966).
- 26 - S.T. Naumova, V.D. Gerber, Yu.N. Mikhailovskii et P.I. Zubov - Influence de la perméabilité et de l'adhérence d'un revêtement de

polymères sur la corrosion du métal sous-jacent.

Lakokrasoocnie materialy i ikh Primenie 5,31-34, (1966).

27 - L.P. Miller et W.E. Brown - Diffusion et technologie des membranes.

Reinhold Publishing Corporation (1962).

28 - I.I. Rozenfeld et K.A. Zigalova - Examen des propriétés électro-
cinétiques des revêtements de protection.

Zashchita Metallov, 3, 3, 298-304, (1967).

-:-:-:-:-

Liste des Illustrations

- COURBE I - Variation du taux d'absorption d'eau des films de peinture en fonction du temps.
- TABLEAU 2 - Influence de la nature du milieu extérieur sur le taux d'absorption d'eau des films de peinture (Immersion de 15 jours à 20°C.)
- FIGURE 3 - Dispositif de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau des films de peinture (d'après norme AFNOR NF T 30.018).
- TABLEAU 4 - Perméabilité à la vapeur d'eau des films de peinture
- Résultats -
- FIGURES
- 5 et 5 Bis - Dispositifs de mesure de la résistance des films de peinture avec injection électronique.
- TABLEAU 6 - Influence de l'état d'hydratation sur la résistance avec injection électronique des films de peinture - Résultats -
- FIGURE 7 - Dispositif de mesure de la résistance des films de peinture avec injection ionique.
- TABLEAU 8 - Résistance et résistivité ionique transversales des films de peinture immergés dans deux milieux.
- FIGURE 9 - Cliché de la cellule d'essai électrochimique des métaux peints.
- SCHEMA 10 - Montage potentiostatique à trois électrodes.

-
- COURBE II - Courbe potentiocinétique - Intensité en fonction du potentiel.
- COURBE 12 - Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps.
- TABLEAU 13 - Potentiel d'équilibre et résistance de polarisation des systèmes de peinture appliqués sur acier - Taux d'absorption d'eau des films de peinture.
- TABLEAU 14 - Influence du milieu d'immersion sur la résistance de polarisation des systèmes de peintures appliqués sur acier.
- TABLEAU 15 - Comparaison des résistances de polarisation et des observations recueillies au cours d'essais de corrosion naturelle de peintures appliquées sur acier.
- SCHEMA 16 - Comparaison des résistances des systèmes de peinture mesurées par différentes méthodes dans deux milieux d'immersion.
- TABLEAU 17 - Influence de l'épaisseur d'un vernis époxydique appliqué sur acier sur la résistance de polarisation dans l'eau et dans une solution de NaCl M.
- TABLEAU 18 - Résistance d'un film de vernis époxydique en fonction du mode d'injection du courant et du conditionnement.
- TABLEAU 19 - Résistances de polarisation et potentiels d'équilibre de divers supports métalliques revêtus d'un vernis époxydique.
- PLANCHE 20 - Vues photographiques et coupes micrographiques d'échantillons d'acier revêtus par un vernis époxydique.
- TABLEAU 21 - Effets comparés de la polarisation anodique et de la polarisation cathodique sur les caractéristiques électrochimiques de l'acier revêtu par un vernis époxydique.

COURBE 22 - Corrélation entre résistance de polarisation et délai d'apparition du cloquage en immersion.

COURBE 23 - Influence de l'épaisseur du revêtement sur la résistance de polarisation (vernis époxydique).

COURBE 24 - Evolution du courant potentiostatique en fonction du temps (vernis époxydique - tension appliquée : 1000 mV)

-:-:-:-:-

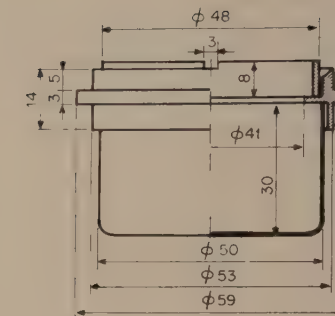
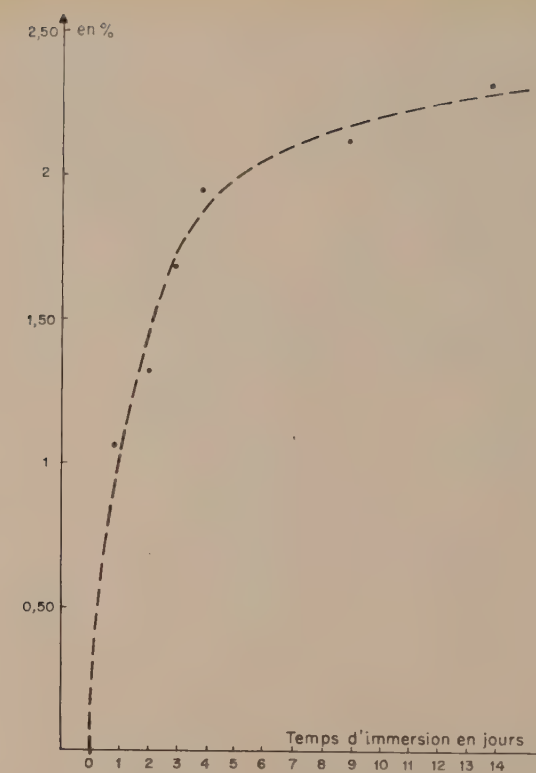


Fig. 3
Dispositif de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau des films de peinture (d'après norme AFNOR NF T 30-018).

Courbe 1 - Variation du taux d'absorption d'eau des films de peinture en fonction du temps.
(Exemple de peinture vinylique).

TABLEAU 2

INFLUENCE DE LA NATURE DU MILIEU EXTERIEUR SUR LE
TAUX D'ABSORPTION D'EAU DES FILMS DE PEINTURE
(Immersion de 15 Jours à 20°C)

N°	Systèmes	Milieux		
	Nature du liant	Eau	NaCl 0,5 M	NaCl 2M
1	Brai époxydique	3,3 %	2,3 %	2,3 %
2	Brai époxydique	3,1 %	1 %	0,2 %
3	Epoxydique	5,4 %	5 %	2,85 %
4	Polyuréthanes	14 %	7,1 %	3,3 %
5	Polyuréthanes	15,5 %	2,4 %	0,8 %
6	Chlorure de polyvinyle	13 %	6,5 %	5,3 %
7	Oléoglycérophtalique	23 %	11,5 %	3,8 %
8	Caoutchouc chloré	6,1 %	5,2 %	2,9 %
9	Caoutchouc chloré	6,1 %	2,45 %	1,6 %

T A B L E A U 4

PERMEABILITE A LA VAPEUR D'EAU DES FILAS DE PEINTURE

- RESULTATS -

Système		Perméabilité
N°	Nature du liant	$g / cm / j. / mm \text{ de Hg} \times 10^8$
1	Brai époxydique	2,6
3	Époxydique	12,6
4	Polyuréthanes	7,8
5	Polyuréthanes	128
6	Chlorure de polyvinyle	2,4
7	Oléoglycérophthalique	4,3
8	Caoutchouc chloré	7,2
9	Caoutchouc chloré	4,9

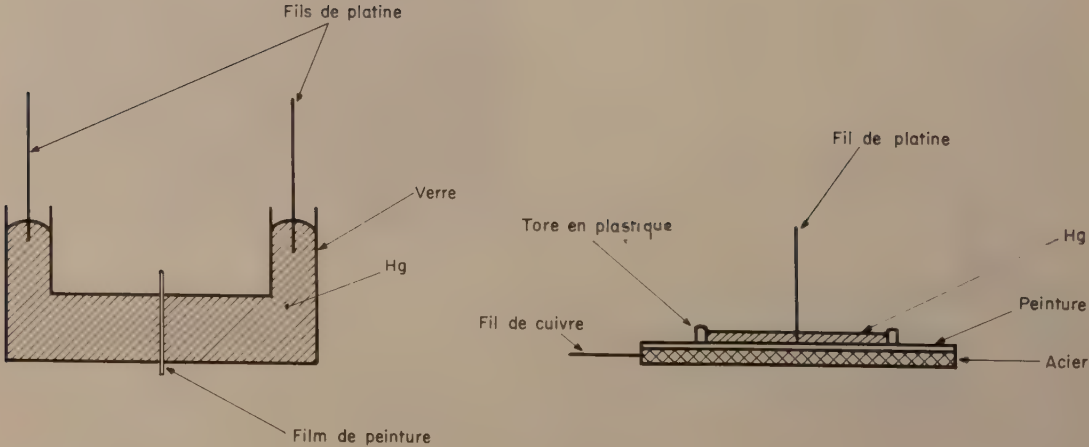


Fig.5 et 5 bis - Dispositifs de mesure de la résistance des films de peinture avec injection électronique.

T A B L E A U 6

INFLUENCE DE L'ETAT D'HYDRATATION SUR LA RESISTANCE
AVEC INJECTION ELECTRONIQUE DES FILAIS DE PEINTURE.
(Unités : $\Omega \text{ cm}^2$)

Système		Après séchage		Après immersion dans l'eau	
N°	Nature du liant	Injection Hg - Hg	Injection Hg - Acier	Injection Hg - Hg	Injection Hg - Acier
10	Glycérophthalique	1.10^{12}	$2,8.10^{12}$	$7,9.10^9$	$1,7.10^{10}$
11	Bitumineux	5.10^{13}	$3,2.10^{13}$	$4,4.10^{10}$	$2,8.10^{10}$
12	Époxydique	1.10^{14}	$6,6.10^{13}$	$1,8.10^{11}$	$4,4.10^{12}$
13	Brai époxydique	1.10^{12}	$2,5.10^{13}$	$5,3.10^9$	$2,3.10^{10}$
14	Polyuréthanes	2.10^{13}	$1,5.10^{13}$	$2,9.10^{12}$	$5,2.10^{10}$
15	Néoprène+Hypalon	$6,6.10^{11}$	$5,4.10^{11}$	$5,4.10^{11}$	$1,7.10^{11}$
16	Époxydique + Polyuréthanes	4.10^{13}	$1.2.10^{13}$	$1,7.10^{11}$	$2.1.10^{12}$
17	Oléoglycérophthalique	1.10^{12}	$2,3.10^{12}$	$1,5.10^9$	$8,6.10^9$
18	Vinylique + Polyuréthanes	5.10^{13}	$4,3.10^{12}$	$1.5.10^{11}$	

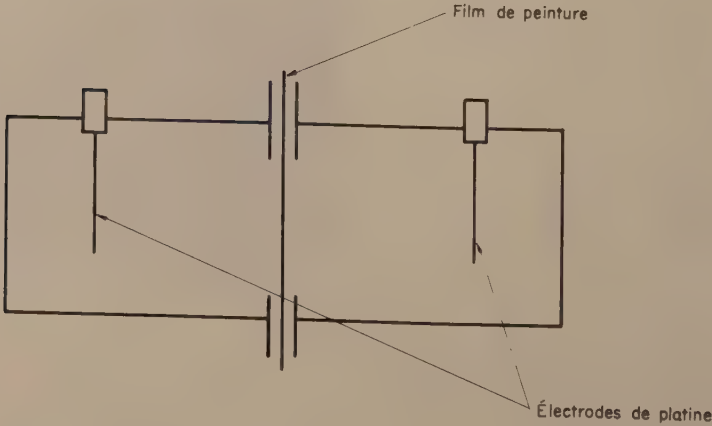


Fig. 7 - Dispositif de mesure de la résistance des films de peinture avec injection ionique.

T A B L E A U 8

RESISTANCE ET RESISTIVITE IONIQUES TRANSVERSALES DES FILMS
DE PEINTURE IMMERGES DANS DEUX MILIEUX (15 JOURS A 20° C.)

Systèmes		Eau		NaClM	
N°	Nature du liant	R ($\Omega \text{ cm}^2$)	ρ ($\Omega \text{ cm}$)	R ($\Omega \text{ cm}^2$)	ρ ($\Omega \text{ cm}$)
1	Brai époxydique	$8,8.10^7$	$2,8.10^9$	$3,7.10^6$	$1,1.10^8$
3	Epoxydique	$1,6.10^7$	$1,6.10^9$		
4	Polyuréthanes	$1,9.10^7$	$1,1.10^{10}$	2.10^6	$2,45.10^8$
5	Polyuréthanes	$5,4.10^5$	$2,6.10^7$		
6	Vinylique	$3,3.10^7$	$6,5.10^9$		
8	Caoutchouc chloré	$2,8.10^7$	4.10^9	$1,4.10^6$	2.10^8

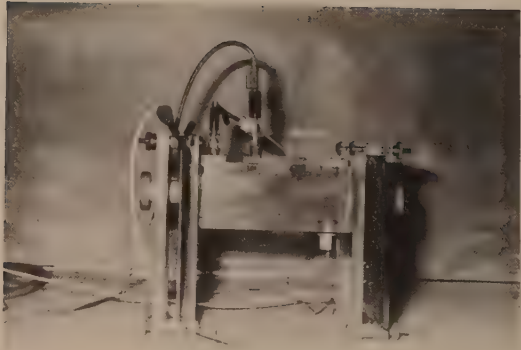


Fig. 9
Cliché de la cellule d'essai électronique
des métaux peints.

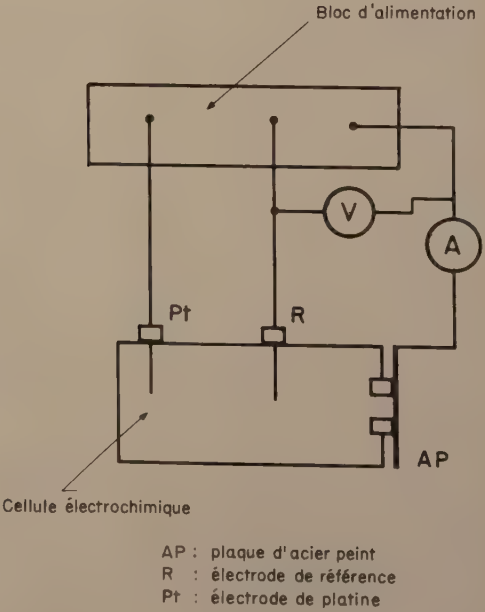
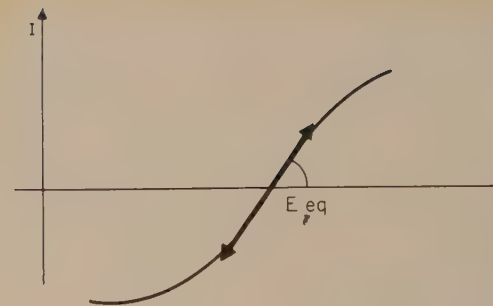
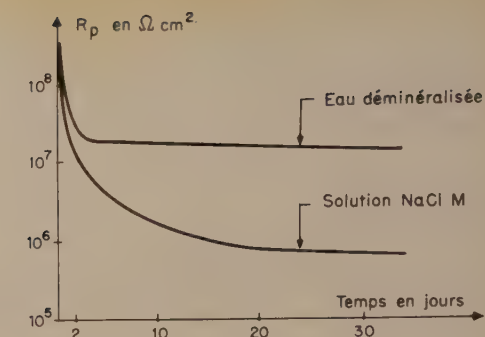


Schéma 10 -
Montage potentiostatique à trois électrodes.



Courbe 11
Courbe potentiocinétique
Intensité en fonction du potentiel.



Courbe 12
Evolution de la résistance de polarisation
en fonction du temps.

T A B L E A U 13

POTENTIEL D'EQUILIBRE ET RESISTANCE DE POLARISATION DES SYSTEMES
DE PEINTURE APPLIQUES SUR ACIER - TAUX D'ABSORPTION D'EAU DES FILMS
DE PEINTURE - (IMMERSION DE 15 JOURS A 20° C.)

Systèmes		Potentiel d'équilibre mV/ E.C.S.	Résistance de polarisation Ω cm ²	% H ₂ O absorbée	N°	Nature du liant	Potentiel d'équilibre mV/ E.C.S.	Résistance de polarisation Ω cm ²	% H ₂ O absorbée
N°	Nature du liant								
1	Brai époxydique	- 120	3,4.10 ⁹	3,3	20	Glycérophthal.	- 180	4,5.10 ⁷	9,5
2	Brai époxydique	- 80	1,4.10 ⁹	3,1	21	Polyuréthanes	- 720	2,5.10 ⁸	2,3
3	Epoxydique	- 240	2.10 ⁸	5,4	22	Epoxy. + p.u	+ 150	9,3.10 ¹⁰	1,1
4	Polyuréthanes	- 200	1,1.10 ⁹	14,0	23	Epoxydique	- 430	4,2.10 ⁷	2,5
5	Polyuréthanes	- 320	5,4.10 ⁶	15,5	24	Brai Epoxyd.	- 270	1,6.10 ¹⁰	3,6
6	Chlorure de polyvinyle	- 270	1,7.10 ⁹	13	25	Caoutchouc isomérisé	- 350	2,8.10 ¹⁰	0,7
7	Oléoglycéro- phtalique	- 35	3,2.10 ⁸	23	26	Styrène	- 360	2,8.10 ⁹	1,5
8	Caoutchouc chloré	- 130	1.10 ⁹	6,1	27	Epoxydique	- 54	2,7.10 ⁹	2
9	Caoutchouc chloré	- 130	6,2.10 ¹⁰	6,1	28	Brai Vinylque	- 600	5,1.10 ⁸	1,9
10	Glycérophtha- lique	- 430	4,2.10 ⁹	-	29	Brai époxydique	- 300	5.10 ⁹	1,5
11	Bitumineux	- 100	1,8.10 ¹⁰	0,9	30	Epoxydique	- 55	1,1.10 ⁹	3,6
12	Epoxydique	- 150	3.10 ¹⁰	1,1	31	Brai époxyd.	- 540	5.10 ⁹	2,8
13	Brai époxydique	- 170	3,9.10 ⁹	2,2	32	Epoxydique	- 840	7,5.10 ⁵	20,4
14	Polyuréthanes	- 100	> 10 ¹¹	1,8	33	Caoutchouc butyle	- 310	5,1.10 ⁷	2,5
15	Néoprène + Hynalon	- 40	2,6.10 ⁹	5,8	34	Brai époxydique	- 30	> 10 ¹¹	1,5
16	Epoxydique + p.u	- 30	> 10 ¹¹	-	35	Epoxydique	- 300	> 10 ¹¹	2,9
17	Oléoglycéro- phtalique	- 180	7,5.10 ⁹	-	36	Epoxydique	- 40	> 10 ¹¹	1,1
18	Vinylque + p.u	- 170	1,2.10 ⁹	-	37	Brai époxydique	- 420	> 10 ¹⁰	1,6
19	Brai époxydique	- 70	2,6.10 ¹⁰	1,3					

T A B L E A U 14

INFLUENCE DU MILIEU D'IMMERSION SUR LA RESISTANCE DE
POLARISATION DES SYSTEMES DE PEINTURES APPLIQUEES SUR ACIER

Système		Résistance de polarisation $\Omega \text{ cm}^2$	
N°	Nature du liant	Eau (30 jours 20°C.)	NaClM (30 jours 20°C.)
1	Brai Epoxydique	$3,4.10^9$	$8,5.10^7$
2	Brai Epoxydique	$1,4.10^9$	4.10^6
3	Epoxydique	2.10^8	$8,5.10^5$
4	Polyuréthanes	$1,1.10^9$	$6,8.10^7$
5	Polyuréthanes	$3,4.10^6$	$1,4.10^5$
6	Vinylique	$1,7.10^9$	6.10^6
	Caoutchouc chloré	1.10^9	2.10^6
9	Caoutchouc chloré	$6,2.10^{10}$	$3,4.10^6$

T A B L E A U 15

COMPARAISON DES RESISTANCES DE POLARISATION ET DES
OBSERVATIONS RECUEILLIES AU COURS D'ESSAIS DE
CORROSION NATURELLE DE PEINTURES APPLIQUEES SUR ACIER

Systèmes		Résistance de polarisation $\Omega \text{ cm}^2$		Enrouillement en atmosphère			Délais d'apparition du cloquage en mois d'immersion.	
N°	Nature du liant	Eau (8 j)	NaCl M (30 j)	Haute Montagne	Industrielle	Maritime	eau de mer	eau de rivière
1	Brai époxydique	$3,4.10^9$	$8,5.10^7$				4	4
2	Brai époxydique	$1,4.10^9$	4.10^6				4	4
3	Epoxydique	2.10^8	$8,5.10^5$	0	2piqûres	50piqûres	2	2
4	Polyuréthanes	$1,1.10^9$	$6,8.10^7$	0	8 "	30 "		
5	Polyuréthanes	$5,4.10^6$	$1,4.10^5$	0	4 "	rouille par zones	2	6
6	Vinylique	$1,7.10^9$	6.10^6	0	7 "	200piqûres	6	6
7	Glycérophthalique	$6,2.10^8$		0	14 "	rouille per zones + cloquage		
8	Caoutchouc chloré	1.10^9	2.10^6	0	5 "	2piqûres	6	6
9	Caoutchouc chloré	$6,2.10^{10}$	$3,4.10^6$	0	3 "	15 "	4	10

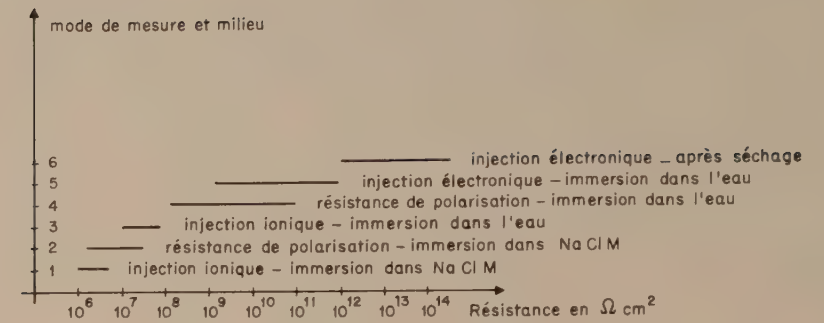


Schéma 16 - Comparaison des résistances des systèmes de peinture mesurées par différentes méthodes dans deux milieux d'immersion.

T A B L E A U 17

INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR D'UN VERNIS ÉPOXYDIQUE APPLIQUÉ SUR
ACIER SUR LA RÉSISTANCE DE POLARISATION DANS L'EAU ET DANS UNE
SOLUTION DE NaCl M

Épaisseur $\mu \text{ m}$	RÉSISTANCES DE POLARISATION $\Omega \text{ cm}^2$			
	Eau (7 j.)	NaClM (10 j.)	NaClM (17 j.)	NaClM (25 j.)
50	$3 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^5$	$3,7 \cdot 10^5$
170	$2,3 \cdot 10^8$	$5,1 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$
500	$1,3 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^7$

TABLEAU 18

RESISTANCE D'UN FILM DE VEINIS EPOXYDIQUE EN FONCTION
DU MODE D'INJECTION DU COURANT ET DU CONDITIONNEMENT.

Unités : $\Omega \text{ cm}^2$

Conditionnement Mode d'injection	Séchage à 40° C 4 jours	Eau 12 jours	NaClM 12 jours
(1) Electronique mercure-mercure	$10^{12} - 10^{13}$	1.10^8	$2,8.10^9$
(2) ionique (solution -solution)	Eau $2,6.10^7$ NaClM $8,2.10^5$	$1,9.10^7$	$3,5.10^6$
(3) mixte - électronique ionique (mercure solution)	$10^{12} - 10^{13}$	$6,6.10^7$	$1,8.10^8$
(4) mixte -électronique ionique (acier solution)		5.10^8	$4,8.10^6$
(5) Moyenne arithmétique $\frac{(1) + (2)}{2}$	$10^{12} - 10^{13}$	6.10^7	$1,4.10^9$

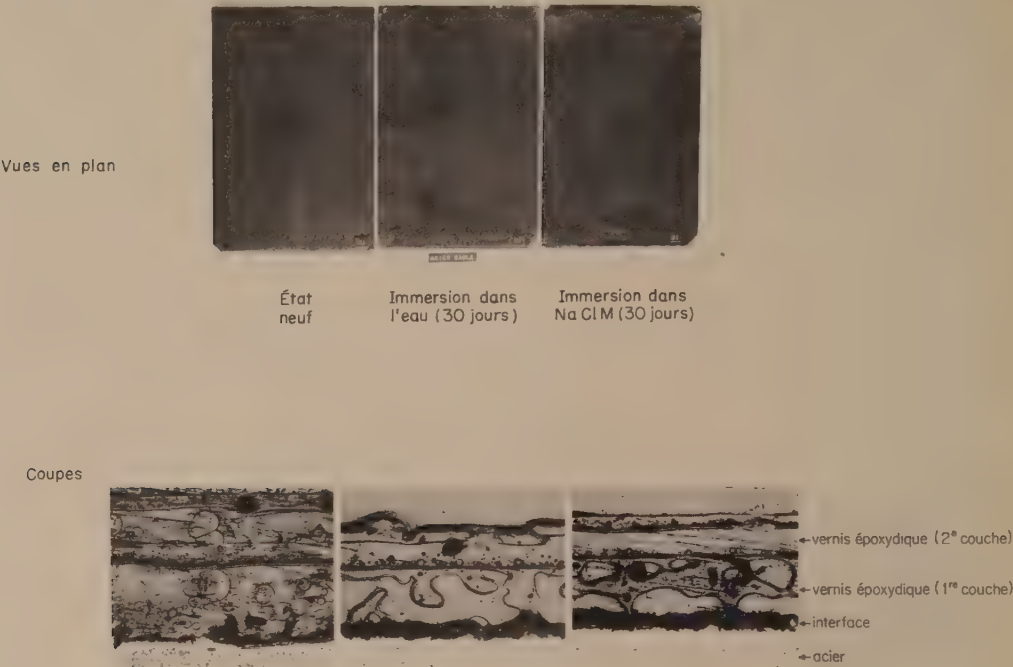
TABLEAU 19

RESISTANCES DE POLARISATION ET POTENTIELS D'EQUILIBRE DE
DIVERS SUPPORTS METALLIQUES REVETUS D'UN VEINIS EPOXYDIQUE
(IMMERGES DANS L'EAU ET NaCl M PENDANT 30 JOURS A 20° C.)

Nature	Eau			NaClM	
	Métal nu	Métal peint		Métal peint	
	Potentiel d'équilibre mV/E.C.S	Potentiel d'équilibre mV/E.C.S	Résistance de Polarisation $\Omega \text{ cm}^2$	Potentiel d'équilibre mV/E.C.S	Résistance Polarisation $\Omega \text{ cm}^2$
Platine	+ 250	0	2.10^{11}	- 100	$2,8.10^{10}$
Acier sablé	- 650	- 260	6.10^8	- 700	$3,4.10^5$
Acier rouillé	- 300	- 520	8.10^8	- 650	$8,2.10^5$
Acier calaminé	- 320	- 330	$1,6.10^8$	- 650	$1,7.10^6$
Zinc *	- 950	- 870	3.10^8	- 1050	2.10^6
Aluminium *	- 750	-1000	1.10^8	- 1100	$2,1.10^6$

* Le zinc et l'aluminium sont étudiés sous forme de dépôts de
200 μm appliqués par projection sur acier sablé.

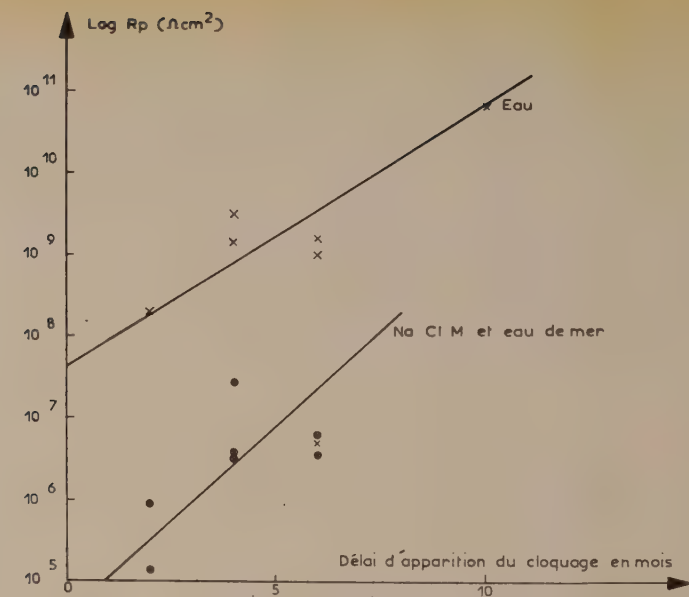
Planche 20 - Vues photographiques et coupes micrographiques d'échantillons d'acier revêtus par un vernis époxydique.



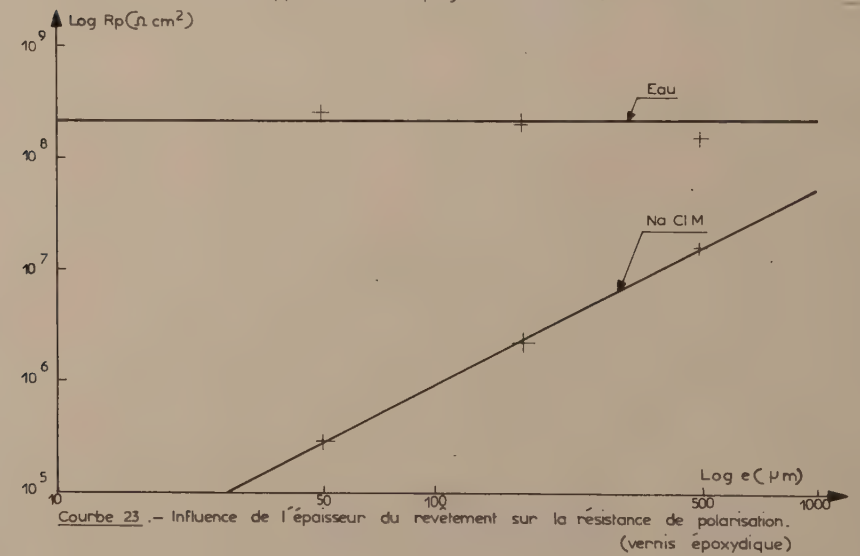
T A B L E A U 21

EFFETS COMPARÉS DE LA POLARISATION ANODIQUE ET DE LA POLARISATION CATHODIQUE SUR LES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES DE L'ACIER REVETU PAR UN VERNIS EPOXYDIQUE

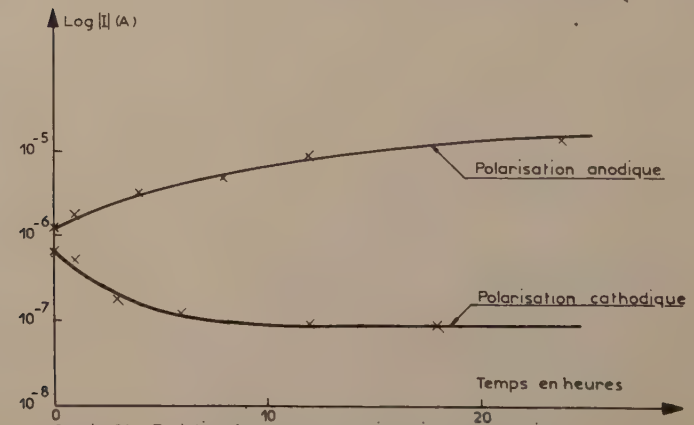
	Polarisation anodique	Polarisation cathodique																												
Caractéristiques initiales	$E_o = -250 \text{ mV} / \text{ECS}$ $R = 2.10^8 \Omega \text{ cm}^2$	$E_o = -350 \text{ mV} / \text{ECS}$ $R = 2.10^8 \Omega \text{ cm}^2$																												
Potentiel de polarisation	$V = +1000 \text{ mV}$	-1000 mV																												
Courant en fonction du temps (H)	<table><tr><th>t_H</th><th>I_A</th></tr><tr><td>0</td><td>$1,2.10^{-6}$</td></tr><tr><td>1</td><td>$1,7.10^{-6}$</td></tr><tr><td>4</td><td>$3,1.10^{-6}$</td></tr><tr><td>6</td><td>$4,8.10^{-6}$</td></tr><tr><td>12</td><td>$9,1.10^{-6}$</td></tr><tr><td>24</td><td>$1,4.10^{-5}$</td></tr></table>	t_H	I_A	0	$1,2.10^{-6}$	1	$1,7.10^{-6}$	4	$3,1.10^{-6}$	6	$4,8.10^{-6}$	12	$9,1.10^{-6}$	24	$1,4.10^{-5}$	<table><tr><th>t_H</th><th>I_A</th></tr><tr><td>0</td><td>$-6,2.10^{-7}$</td></tr><tr><td>1</td><td>$-4,8.10^{-7}$</td></tr><tr><td>3</td><td>$-1,7.10^{-7}$</td></tr><tr><td>6</td><td>$-1,2.10^{-7}$</td></tr><tr><td>12</td><td>-9.10^{-8}</td></tr><tr><td>18</td><td>-9.10^{-8}</td></tr></table>	t_H	I_A	0	$-6,2.10^{-7}$	1	$-4,8.10^{-7}$	3	$-1,7.10^{-7}$	6	$-1,2.10^{-7}$	12	-9.10^{-8}	18	-9.10^{-8}
t_H	I_A																													
0	$1,2.10^{-6}$																													
1	$1,7.10^{-6}$																													
4	$3,1.10^{-6}$																													
6	$4,8.10^{-6}$																													
12	$9,1.10^{-6}$																													
24	$1,4.10^{-5}$																													
t_H	I_A																													
0	$-6,2.10^{-7}$																													
1	$-4,8.10^{-7}$																													
3	$-1,7.10^{-7}$																													
6	$-1,2.10^{-7}$																													
12	-9.10^{-8}																													
18	-9.10^{-8}																													
Caractéristiques finales	$E_o = -400 \text{ mV} / \text{ECS}$ $R = 2,3.10^6 \Omega \text{ cm}^2$	$E_o = -340 \text{ mV} / \text{ECS}$ $R = 1,9.10^8 \Omega \text{ cm}^2$																												



Courbe 22 — Correlation entre résistance de polarisation et délai d'apparition du cloquage en immersion.



Courbe 23 — Influence de l'épaisseur du revêtement sur la résistance de polarisation. (vernis époxydique)



Courbe 24 — Evolution du courant potentiostatique en fonction du temps. (Vernis époxydique — Tension appliquée 1000 mV.)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le ..5. Décembre 19..69

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

MARC ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET.

